

EXPERIENTIA



REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Editores:

R. MATTHEY · A. v. MURALT · L. RUZICKA · J. WEIGLE
Lausanne Bern Zürich Genève-Pasadena
Redactor: H. MISLIN, Basel

Redactor: H. MISLIN, Basel

VERLAG BIRKHÄUSER AG. · BASEL 10
SUISSE — SCHWEIZ — SVIZZERA — SWITZERLAND

SOMMAIRE - INHALT - SOMMARIO - CONTENTS

C. J. GORTER: La spectroscopie des ondes hertziennes 161

Brèves communications - Kurze Mitteilungen - Brevi comunicazioni - Brief Reports

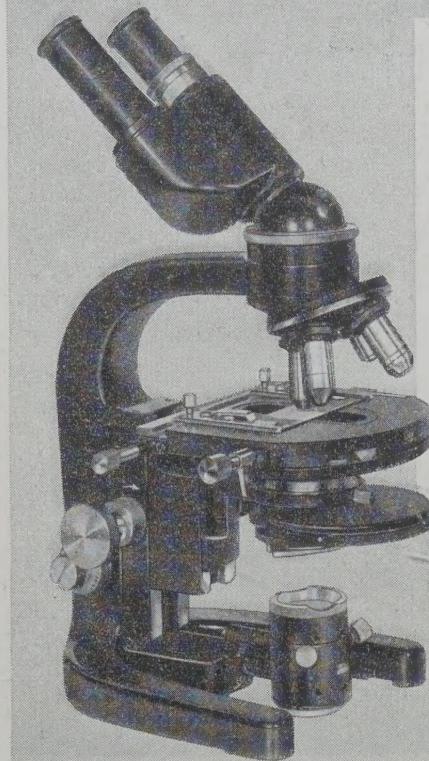
J. WILLEMS: Über orientierte Aufwachslungen von Kristallen auf Talk und Kadmiumjodid	175
ED. H. FISCHER and H. M. HILPERT: Purification of Potato Phosphorylase	176
J.-P. EHRBAHR: Etude de la chaleur évoluée dans l'extension et la détente du caoutchouc	177
B. BELLEAU: The Biogenesis of Colchicine	178
M. FRANKEL, Y. LIWSCHITZ, and A. ZILKHA: Acylechlorides of Amino Acids and Peptides as Monomers for the Preparation of Polymeric Polypeptides. I Syntheses of Poly- β -Alanine, Poly-dL-Alanine, Poly-L-Leucine and Poly-Glycyl-dL-Leucine	179
A. FREY-WYSSLING: Über die submikroskopische Struktur der zellulosischen Elementarfibrillen	181
J. BRACHET: Les acides nucléiques des œufs de grenouille fécondés par des spermatozoïdes irradiés ou traités par une chloréthylamine (nitrogen mustard)	182
H. M. PETERS: Zentralnervöse Steuerung bei Araneiden	183
R. BIETE and P. MANDEL: Etude comparée de la constitution du cerveau adulte dans quelques classes de vertébrés	185
V. ERSPAMER: Influence of 5-Hydroxytryptamine (Enteramine) on the Course of the Acute Lethal Sublimate Intoxication in the Rat	186
V. SCARINCI: Soluzioni di Ringer prive di potassio rimuovono la contrattura da ouabaina e restaurano la contrattilità del cuore di rana	187
E. H. GROOT and H. J. KLEIN OBBINK: Über den Einfluss der Erhitzung von Lebertran verschiedener Peroxydzahlen auf 230°C auf das Wachstum junger Ratten	189
W. v. BUDDENBROCK and INGRID MOLLER-RACKE: Über das Wesen der optomotorischen Reaktionen (Disputandum)	191
F. J. VERHEIJEN: Laboratory Experiments with the Herring, <i>Clupea harengus</i> (Pro Experimentis)	193
YŌHEI HASHIMOTO: Mikrochemischer Nachweis von Triterpenoiden mittels der papierelektrophoretischen Methode (Pro Experimentis)	194

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

Techniques of Histo- and Cytochemistry. By David Glick (Interscience Publishers Inc., New York, 1949) (Ref. H. J. Bielig)	195
Die Reptilien und Amphibien Mitteleuropas. Von R. Sternfeld-Steiner (Verlag Quelle & Meyer, Heidelberg 1952) (Ref. W. v. Buddenbrock)	195
Leptospirosen. Von Otto Gsell (Verlag Hans Huber, Bern 1952) (Ref. O. Jírovec)	196
Die hämolytischen Syndrome im Kindesalter. Von Conrad Gasser (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1951) (Ref. E. Undritz)	196
Die Gewebsmastzellen im menschlichen Knochenmark. Von P. Bremy (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1950) (Ref. H. Lüdin)	196

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

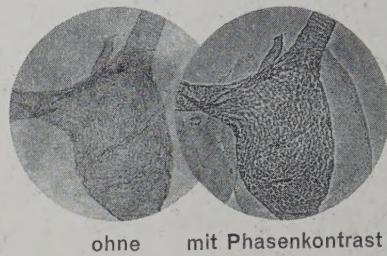
In Memoriam Paul Niggli	197
In Memoriam Louis Lapicque	198
Praemia	200



Ein besonderer Vorteil der Phasenkontrast-Einrichtung Wild

besteht darin, dass die Ringblenden einzeln zentrierbar sind; für den Praktiker bedeutet dieser Vorteil eine Arbeitserleichterung. – Für Spezialuntersuchungen (Gewebezüchtung) liefert Wild einen Spezial-Phasenkondensor mit 20 mm Schnittweite.

Ausführliche Beschreibung im Prospekt Mi 509



WILD
HEERBRUGG

Verzeichnis der Inserenten – Liste des annonceurs – List of Advertisers – Experientia IX/4

Ciba AG., Basel

Dr. Bender und

Dr. Hobein AG., Zürich

Ganz & Co., Zürich

J. R. Geigy AG., Basel

Kultura, Budapest

Lonza AG., Basel

Sandoz AG., Basel

Wild, Heerbrugg

Die *EXPERIENTIA* kann in folgenden Ländern bei der Post abonniert werden:

Des abonnements pour *EXPERIENTIA* peuvent être commandés près des bureaux de postes des pays suivants :

Italien

Deutschland

Belgien, Luxemburg

Holland

Dänemark

Norwegen

Schweden

Finnland

Portugal

Marokko

L'EXPERIENTIA paraît le 15 de chaque mois. Vente et abonnement dans toutes les librairies suisses et étrangères, ou directement chez l'éditeur. Abonnement pour un an 32 francs pour la Suisse; pour l'étranger 38 francs. Ces prix s'entendent en francs suisses.

Die *EXPERIENTIA* erscheint am 15. jedes Monats und kann im In- und Ausland durch jede Buchhandlung oder direkt vom Verlag bezogen werden. Der Abonnementspreis beträgt in der Schweiz Fr. 32.-, im Ausland sFr. 38.-.

Insertionspreise: $\frac{1}{1}$ Seite Fr. 220.-, $\frac{1}{2}$ Seite Fr. 132.-, $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 77.-. Inseratenannahme durch den Verlag.

EXPERIENTIA esce al 15 di ogni mese e può esser richiesta ad ogni libreria svizzera o estera, o anche direttamente alla casa editrice. L'abbonamento annuo è di fr. 32.- per la Svizzera; all'estero fr. 38.-. I prezzi vanno intesi in valuta svizzera.

EXPERIENTIA is published on the 15th of every month and can be obtained in any country through the booksellers or from the publishers. The price by annual subscription by inland mail is fr. 32.-; other countries fr. 38.-. Prices in Swiss currency.

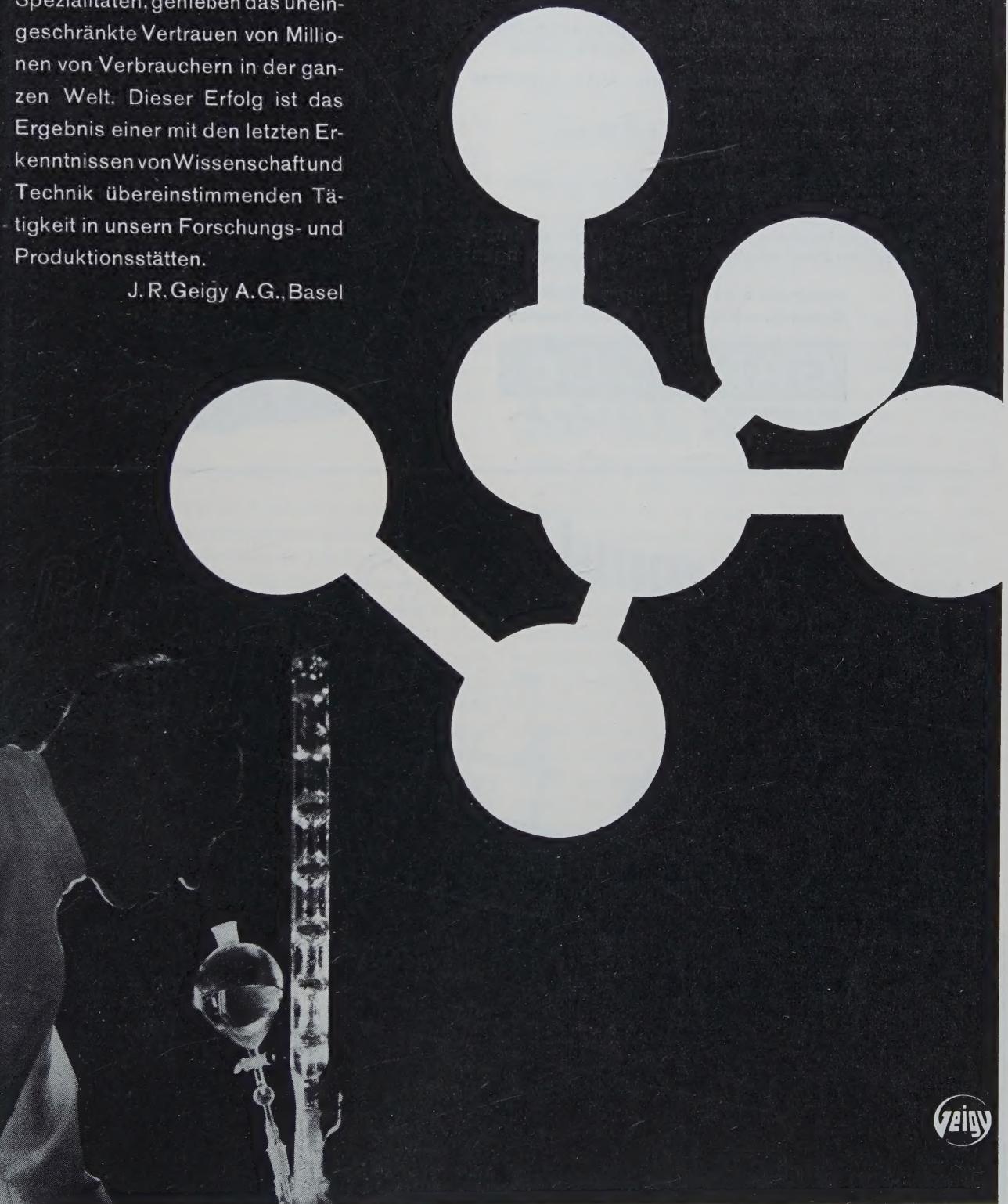
Prices for advertising: $\frac{1}{1}$ page fr. 220.-, $\frac{1}{2}$ page fr. 132.-, $\frac{1}{4}$ page fr. 77.-. Advertisements should be sent to the publishers.

Copyright 1953 by Verlag Birkhäuser AG., Basel 10 (Schweiz), Elisabethenstrasse 15, Telephon (061) 49800; Telegrammadresse: Edita Basel

Geigy

Die Geigy-Erzeugnisse, seien es Farbstoffe, Textilchemikalien, synthetische Gerbstoffe, Produkte für Schädlingsbekämpfung und Pflanzenschutz oder pharmazeutische Spezialitäten, genießen das uneingeschränkte Vertrauen von Millionen von Verbrauchern in der ganzen Welt. Dieser Erfolg ist das Ergebnis einer mit den letzten Erkenntnissen von Wissenschaft und Technik übereinstimmenden Tätigkeit in unsren Forschungs- und Produktionsstätten.

J. R. Geigy A.G., Basel



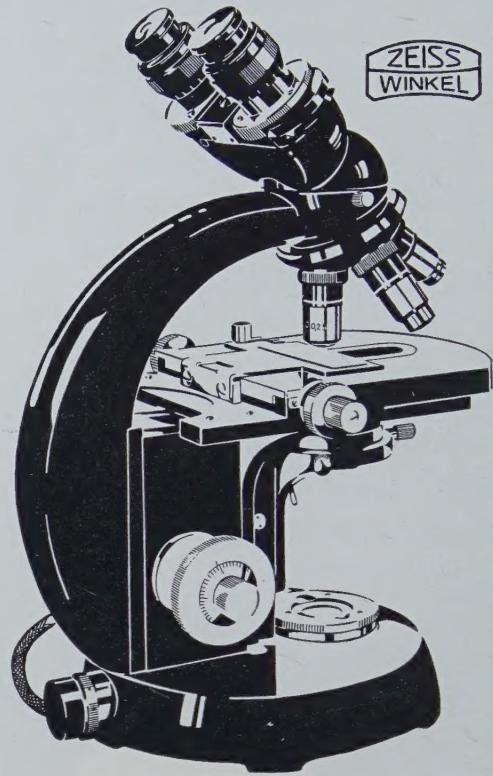
NEUES **ZEISS-WINKEL** STANDARD-MIKROSKOP GF 255

Das Ergebnis einer hundertjährigen Tradition !

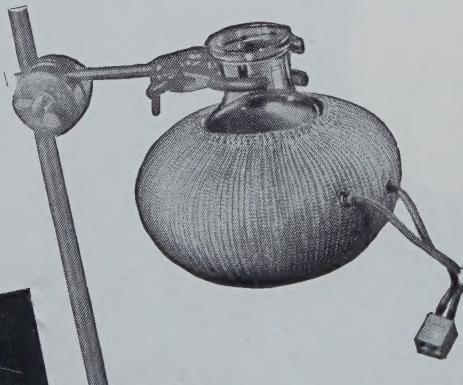
- **Lichtstarke Einbaubeleuchtung (Köhlersches Prinzip) für subjektive Beobachtung und Mikrophotographie**
- **Tiefliegende, koaxial gelagerte Triebknöpfe für Grob- und Feineinstellung**
- **Grosser Kreuztisch mit koaxial gelagerten, links- und rechtsseitig angebrachten Triebknöpfen**
- **Vollkommener Präparatschutz durch gefederte Fassung der Objektive**
- **Vergrösserungswechsler für die Okulare (ohne Okularwechsel)**
- **Vereinigter Hellfeld-Phasenkontrast-Dunkelfeld-Kondensor**
- **Neue Achromate und Neofluare mit dezimal-geometrischer Abstufung der Vergrösserungen**

Auskunft und Vorführung durch die Generalvertretung für die Schweiz:

GANZ & Co
BAHNHOFSTR. 40
TEL. (051) 23 97 73



Electrothermal



Vertreter für die Schweiz

Dr. Bender und Dr. Hobein AG., Zürich 6
Tel. (051) 26 17 77, Postfach Zürich 42

Riedliistr. 15a,

elastischer Glaswolle
aus gestrickter

N. ZIVY & Cie., S.A., Basel 9
Basel 9, Spalenring 164
Tel. (061) 2 59 90, Postfach

HEIZMÄNTEL
HEIZBÄNDER
HEIZKALOTTEN
robust, sauber,
sparsam
feuersicher

La spectroscopie des ondes hertziennes¹

Par C. J. GORTER, Leiden²

Résumé

L'introduction met en évidence la différence entre la spectroscopie des ondes hertziennes et celle des ondes plus courtes; ces remarques générales sont suivies d'une esquisse historique des premières recherches faites dans ce domaine. Ensuite sont exposés avec quelques détails trois des domaines étudiés en particulier au Laboratoire Kamerlingh Onnes. Après avoir insisté sur l'influence de l'entourage dans la résonance magnétique des noyaux, on expose les relations qui lient la relaxation paramagnétique à la résonance paramagnétique. La fin comprend les résultats provisoires d'une série de recherches récentes exécutées sur un cristal antiferromagnétique.

1^o Introduction

Parmi les domaines de la physique récemment ouverts à la recherche, un des plus intéressants est la spectroscopie dans la région des ondes de T.S.F. et de radar.

Comme dans les spectres des rayons gamma jusqu'à l'infra-rouge, on a affaire dans ces spectres à des processus de transition entre les niveaux d'énergie d'un système nucléaire, atomique, ionique ou moléculaire, que nous désignerons dans la suite simplement par «atome».

Ces transitions sont soit des processus d'émission spontanée accompagnés d'une diminution de l'énergie de l'atome, soit des processus d'absorption au cours desquels l'énergie de l'atome s'accroît d'un quantum de radiation $h\nu$, soit enfin des processus d'émission stimulée, provoqués par la présence d'une radiation électro-magnétique de fréquence ν et donnant lieu à l'émission d'un quantum $h\nu$.

EINSTEIN³ a établi qu'il faut admettre l'existence d'une telle émission stimulée si l'on veut justifier la validité de la loi de Planck pour la radiation du corps noir. L'émission stimulée joue un rôle insignifiant devant l'émission spontanée tant que l'on reste dans les spectres des rayons gamma, des rayons X et de la lumière ultra-violette et visible; les rôles sont inversés avec les spectres des ondes hertziennes. Cela provient de ce que, lors de l'émission d'un quantum du spectre

visible, la durée moyenne d'un état excité est de l'ordre de 10^{-8} s, tandis que dans l'émission d'un quantum hertzien cette durée est de l'ordre de plusieurs heures, années ou même siècles.

On peut négliger complètement l'émission spontanée des quanta hertziens. Les processus d'absorption et d'émission stimulée par un rayonnement électro-magnétique dit noir, seraient également très rares à la température ambiante. L'importance de l'émission stimulée par les ondes hertziennes est due au fait que les techniques de la T.S.F. et du radar permettent de concentrer dans une étroite bande de fréquence une intensité de radiation énorme. Si la bande de fréquence coïncide avec une raie spectrale de l'atome, les ondes peuvent facilement provoquer des millions de processus d'absorption et d'émission par seconde¹.

Jusqu'ici, nous n'avons considéré l'atome qu'en interaction avec un champ électro-magnétique. Admettons maintenant une interaction avec son entourage. Si cette interaction est faible, on peut décrire le phénomène en première approximation à l'aide d'un système atomique isolé, et traiter l'interaction avec l'entourage comme perturbation. Cette perturbation entraîne deux conséquences. D'une part elle donne lieu à un déplacement ou à une séparation des niveaux d'énergie et des raies spectrales (si ce déplacement varie d'une façon irrégulière, la raie subit un élargissement); d'autre part, elle peut donner lieu à de nouvelles transitions entre les niveaux d'énergie (si le nombre de ces nouvelles transitions est comparable à celui que présente l'atome isolé, il se manifeste également un élargissement des raies). Ces deux effets de la perturbation sont bien connus et redoutés.

Les transitions peuvent correspondre à une élévation ou un abaissement de l'énergie de l'atome. La température thermodynamique ambiante est souvent décisive pour la fréquence relative des deux genres de processus. Dans ce cas l'interaction avec l'entourage a tendance à maintenir, et au besoin à rétablir la distribution statistique de BOLTZMANN sur les niveaux d'énergie d'un ensemble d'atomes séparés. Parfois la distribution statistique sur les niveaux est en accord avec un facteur

¹ Conférences prononcées en novembre 1951 devant la Faculté des Sciences de Paris dans le cadre de l'accord culturel franco-néerlandais.

² Kamerlingh Onnes Laboratorium, Rijksuniversiteit, Leiden.

³ A. EINSTEIN, Phys. Z. 18, 121 (1917).

¹ C. J. GORTER, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden Suppl. N° 97c; Proc. phys. Soc., London 61, 541 (1948). Dans les notes qui suivent, le périodique du Kamerlingh Onnes Lab. est cité par «Commun».

de BOLTZMANN dans lequel figure une température effective, T_{eff} , qui n'est pas égale à celle de l'entourage. L'interaction a alors tendance à rapprocher T_{eff} de la température ambiante, et la dépendance du temps, exponentielle, de la différence des températures est caractérisée par un temps de relaxation qui joue un rôle important dans les recherches.

Remarquons encore que si l'on peut décrire la distribution statistique sur les niveaux d'énergie atomique à l'aide de cette température effective, on peut aussi définir une chaleur spécifique effective de l'ensemble, égale à l'énergie nécessaire pour faire monter la température d'un degré. Si les atomes ne contiennent que des niveaux d'énergie très bas en comparaison de l'énergie kT_{eff} , cette chaleur spécifique effective est inversement proportionnelle au carré de T_{eff} ¹.

Il ne faut pas perdre de vue qu'il n'est pas toujours possible de définir une seule température T_{eff} pour l'ensemble des atomes; parfois T_{eff} peut aussi affecter des valeurs curieuses. C'est ainsi que PURCELL² a pu réaliser une occupation préférentielle des niveaux supérieurs, ce qui correspondrait à une T_{eff} négative. Des raisonnements thermodynamiques montrent qu'il faut considérer ces températures négatives plutôt comme plus élevées qu'une température infinie que plus basses que le zéro absolu.

Résumons: La spectroscopie des ondes hertziennes, utilisant des quanta d'énergie inférieurs à l'énergie thermique kT_{eff} , se distingue de celle des régions à quanta d'énergie plus grands par l'importance de l'émission stimulée d'EINSTEIN. La description est facilitée par les notions de température effective et de chaleur spécifique effective.

L'expérience montre que dans la plupart des cas, mais pas toujours, c'est le champ magnétique variable qui est responsable des transitions. Il s'agit donc souvent de transitions de dipôles magnétiques et non de dipôles ou de quadrupôles électriques, comme dans les spectres habituels³.

Du point de vue expérimental, il faut distinguer entre les techniques employées dans le domaine des ondes de T.S.F. (ondes métriques) et celles utilisées dans les ondes de radar (ondes centimétriques).

Dans le domaine des ondes de T.S.F. on emploie un courant alternatif de haute fréquence pour produire le champ magnétique dans lequel on immerge les atomes à étudier. Si ceux-ci ont une préférence préexistante pour certains niveaux d'énergie, on peut l'annuler par des transitions provoquées. Dans le cas d'atomes dans un rayon atomique ou moléculaire, cette annulation

peut être directement observée par les méthodes de RABI et de ses collaborateurs⁴. KASTLER⁵ a imaginé d'autres méthodes, dont une a déjà été appliquée avec succès⁶. Si la préférence pour certains niveaux est due au facteur de BOLTZMANN, l'annulation correspond à une augmentation de la température effective, celle-ci devenant infinie quand l'annulation est complète. Cette élévation de température peut donner lieu à un transfert d'énergie à l'entourage; il y a dégagement de chaleur si les atomes se trouvent dans une substance condensée.

Lorsque T_{eff} augmente, on peut aussi étudier la réaction sur le circuit produisant le champ alternatif ou sur un circuit de mesure. Cette étude demande la construction d'un pont à courant alternatif ou d'un oscillateur dont le régime est sensible à de très petites variations dans le circuit d'utilisation. Les méthodes de RABI, dans lesquelles chaque atome a son parcours individuel, permettent d'enregistrer aussi bien les processus d'émission stimulée que les processus d'absorption. Les autres méthodes ne réagissent qu'aux variations de la distribution statistique, causée par la différence minime entre le nombre des deux genres de processus. Tandis que les effets observables par presque toutes les autres méthodes sont inversement proportionnels à la température ou plutôt à la température effective, les méthodes de RABI restent utilisables à une température infinie.

Dans le domaine des ondes hertziennes centimétriques, on emploie les méthodes perfectionnées pour le radar. Les oscillateurs sont du type klystron. On étudie soit l'influence de l'échantillon sur l'amortissement d'un résonateur à cavité, soit l'extinction d'une onde électro-magnétique qui se propage dans un guide d'ondes, cette dernière méthode n'étant appliquée qu'aux gaz et aux vapeurs. L'amortissement et l'extinction sont inversement proportionnels à la température effective.

Esquissons maintenant un tableau des différents domaines de recherche et de leur développement historique.

En 1934 CLEETON et WILLIAMS⁴ découvrirent la fameuse bande d'absorption de la molécule d'ammoniaque, NH_3 , située à une longueur d'onde de 1 cm⁵. Ils employèrent un oscillateur à magnétron peu perfectionné et mesurèrent l'extinction d'un faisceau d'ondes par le gaz qui était contenu dans un sac en caoutchouc. L'extinction était très faible et la structure de la bande complètement brouillée par les collisions.

¹ H. B. G. CASIMIR et F. K. DU PRÉ, Commun. Suppl. N° 85a; *Physica*, 's-Grav. 5, 507 (1938). — C. J. GORTER *Paramagnetic Relaxation* (Elsevier Publ. Co. Inc., Amsterdam et New-York 1947).

² E. M. PURCELL, *Physica*, Amsterdam 17, 282 (1951).

³ C. J. GORTER, Commun. Suppl. N° 97c; Proc. phys. Soc., London 61, 541 (1948).

⁴ I. I. RABI, J. R. ZACHARIAS, S. MILLMAN et P. KUSCH, Phys. Rev. (2) 53, 318 (1938) et (2) 55, 526 (1939). — J. B. M. KELLOGG et S. MILLMAN, Rev. mod. Phys. 18, 823 (1946).

⁵ A. KASTLER, J. Phys. Radium (8) 11, 255 (1950); *Physica*, Amsterdam 17, 191 (1951).

⁶ J. BROSSEL, P. SAGALYN et F. BITTER, Phys. Rev. (2) 79, 225 (1950).

⁷ C. E. CLEETON et N. H. WILLIAMS, Phys. Rev. (2) 45, 234 (1934).

En 1946 les recherches furent reprises simultanément par plusieurs savants britanniques et américains, employant les techniques développées pour le radar pendant la Seconde Guerre mondiale. Une structure compliquée fut résolue, grâce à la basse pression utilisée¹. Guidés par ce succès, les chercheurs américains se tournèrent vers l'étude des spectres de rotation de molécules assez simples. Les effets isotopiques marqués, ainsi que les structures hyperfines, dues au moment magnétique et au moment quadripolaire des noyaux, attirèrent beaucoup l'attention². En 1950 DEHMELT et KRÜGER³ observèrent des transitions entre les niveaux quadripolaires des noyaux de chlore dans une substance organique cristallisée.

Dans les recherches sur les spectres atomiques on a fréquemment utilisé un champ magnétique continu réglable. Par effet ZEEMAN les niveaux d'énergie subissent une variation de l'ordre de quelques MHz par œrsted. (Si l'on a affaire à l'effet ZEEMAN nucléaire, la variation est de quelques KHz par œrsted.) L'oscillateur étant réglé à une fréquence constante, on ajuste le champ magnétique continu de manière à ce qu'une raie spectrale coïncide avec la fréquence de l'oscillateur. RABI, LAMB et leurs collaborateurs⁴ travaillant avec les atomes isolés d'un jet atomique, ont obtenu par cette méthode des résultats fondamentaux sur les spectres de l'hydrogène, du deutérium et de plusieurs autres atomes.

Dans la plupart des recherches on observait les transitions entre les sous-niveaux de ZEEMAN obtenus par résolution magnétique d'un seul niveau d'énergie. Si l'on désigne par γ le rapport giromagnétique de l'atome dans ce niveau, on trouve pour la différence d'énergie ΔW entre deux sous-niveaux de ZEEMAN consécutifs

$$\Delta W = \gamma H \hbar / 2\pi,$$

c'est-à-dire pour la fréquence de la raie dite de résonance magnétique

$$\nu = \gamma H / 2\pi.$$

Dans le cas des noyaux, cette raie a été observée – après de vaines tentatives en Hollande⁵ – par RABI⁶ pour des jets atomiques, par ALVAREZ et BLOCH⁷ pour

un jet de neutrons et enfin par PURCELL¹ et par BLOCH² pour plusieurs atomes dans la matière condensée. Actuellement on effectue des mesures de précision de γ , ce qui permet de calculer le moment magnétique du noyau si son moment mécanique est connu. Le moment quadripolaire du noyau est également étudié⁸. Dans la matière condensée on observe toute une série de petits déplacements, de séparations et d'élargissements et les échanges d'énergie entre les spins des noyaux et leur entourage suscitent le plus vif intérêt.

Tandis que les ondes de T.S.F. sont suffisantes pour observer la résonance magnétique nucléaire dans un champ de l'ordre de quelques milliers d'œrsted, on doit utiliser des fréquences mille fois plus élevées si l'on veut étudier les séparations dues à l'effet ZEEMAN électronique dans un champ magnétique du même ordre de grandeur. Après quelques tentatives infructueuses en Hollande⁴, ZAVOISKY⁵ et GRIFFITHS⁶ observèrent en 1946 la résonance paramagnétique et la résonance ferromagnétique. En 1951, enfin, la résonance antiferromagnétique (voir § 4) fut découverte à Leiden⁷. Comme la largeur des bandes rencontrées dans ces recherches est beaucoup plus grande que celle des bandes nucléaires, il est évident qu'il faut travailler avec des ondes assez courtes et des champs magnétiques intenses.

Comme toute propriété ferromagnétique, la résonance ferromagnétique dépend fortement de la forme extérieure de l'échantillon soumis au champ de haute fréquence. Puisque presque toutes les substances ferromagnétiques sont de bons conducteurs électriques, l'effet pelliculaire complique les phénomènes comme l'a montré KITTEL⁸. La valeur expérimentale de γ diffère dans la plupart des substances de celle du spin isolé; ceci peut être attribué à une contribution orbitale au moment effectif magnétique et mécanique. On peut aussi remarquer que la largeur de la bande est considérablement plus grande que celle que prévoit la théorie actuelle⁹.

Les premières recherches sur la résonance paramagnétique dans les sels en poudre donnaient des bandes assez larges pour les sels hydratés, des bandes bien plus pointues pour les sels anhydres. Ce phénomène est attribué à l'échange entre les ions magnétiques¹⁰. Presque

¹ B. BLEANEY et R. P. PENROSE, Proc. roy. Soc. London [A] 189, 358 (1947). – W. E. GOOD, Phys. Rev. (2) 70, 213 (1946). – C. H. TOWNES, Phys. Rev. (2) 70, 665 (1946). – M. W. P. STRANDBERG, R. KYHL, T. WENTINK JR. et R. E. HILLGER, Phys. Rev. (2) 71, 326 et 639 (1947).

² C. H. TOWNES, Physica, Amsterdam 17, 364 (1951).

³ H. G. DEHMELT et H. KRÜGER, Naturw. 37, 111 (1950); L. Phys. 129, 401 (1951).

⁴ P. KUSCH, Physica, Amsterdam 17, 339 (1951).

⁵ C. J. GORTER, Commun. N° 247a; Physica, 's-Grav. 3 995 (1936); Ned. T. Nat. 5, 97 (1938). – C. J. GORTER et L. J. F. BROER, Commun. N° 266a; Physica, s'-Grav. 9, 591 (1942).

⁶ I. I. RABI, J. R. ZACHARIAS, S. MILLMAN et P. KUSCH, Phys. Rev. (2) 53, 318 (1938) et (2) 55, 526 (1939). – J. B. M. KELLOGG et S. MILLMAN, Rev. mod. Phys. 18, 323 (1946).

⁷ L. W. ALVAREZ et F. BLOCH, Phys. Rev. (2) 57, 111 (1940).

¹ E. M. PURCELL, H. C. TORREY et R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 73, 679 (1948).

² F. BLOCH, Phys. Rev. (2) 70, 460 (1946).

³ R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 79, 685 (1950).

⁴ L. J. DIJKSTRA, Thèse, Amsterdam 1943. – J. VOLGER, Thèse, Leiden 1946.

⁵ E. ZAVOISKY, J. Physics U.S.S.R., Moscow 10, 197 (1946).

⁶ J. H. E. GRIFFITHS, Nature, London 158, 670 (1946).

⁷ N. J. POULIS, J. VAN DEN HANDEL, J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Phys. Rev. (2) 82, 552 (1951).

⁸ C. KITTEL, Phys. Rev. (2) 71, 270 (1947). – C. KITTEL, W. A. YAGER et F. R. MERRITT, Physica, 's-Grav. 15, 256 (1949).

⁹ N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. (2) 78, 572 (1950).

¹⁰ C. J. GORTER et J. H. VAN VLECK, Commun. Suppl. N° 97a; Phys. Rev. (2) 72, 1128 (1947). – J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. (2) 74, 1168 (1948).

toutes les recherches actuelles se font sur des monocristaux, dans lesquels les ions magnétiques sont fortement dilués par des ions non magnétiques. Dans ces conditions, les bandes sont très étroites et on peut étudier les séparations causées par les champs cristallins et par la structure hyperfine.

Les premières tentatives d'observation d'une résonance antiferromagnétique avec des ondes centimétriques dans des oxydes et des sels anhydres en poudre, donnèrent des résultats négatifs. Dans un monocristal

de $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ on a récemment trouvé des résonances assez compliquées, mais une interprétation complète manque encore¹.

Il y a une branche de la spectroscopie des ondes hertziennes dont le caractère diffère bien de celui des spectres nucléaires atomiques et moléculaires mentionnés. Cette branche s'occupe de la fréquence de rotation d'une particule chargée libre se trouvant dans un champ magnétique homogène. Cette fréquence, appelée communément fréquence-cyclotron, est égale à

$$eH/2\pi mc,$$

où e et m indiquent la charge et la masse de la particule et c la vitesse de la lumière. En comparant cette fréquence à l'une des fréquences de résonance magnétique dans le même champ magnétique H , on peut obtenir les valeurs de γ — exprimées en e/mc — avec une précision extraordinaire².

En conclusion: La spectroscopie des ondes hertziennes a déjà donné des résultats de grande importance dans divers domaines de la physique³. En particulier la physique des particules élémentaires et des noyaux lui doit plusieurs découvertes fondamentales, rendues possibles par la grande précision des mesures de fréquence. Nous pensons, par exemple, aux expériences sur le spin magnétique de l'électron et sur les structures fines dans le spectre de l'hydrogène. Cette spectroscopie des ondes hertziennes permet de faire des mesures de précision de plusieurs constantes atomiques; elle fournit des données sur les moments magnétiques et les moments quadripolaires des noyaux. Elle donne des informations sur l'interaction faible des noyaux avec leur entourage d'électrons et de matière condensée, ainsi que sur plusieurs aspects de la structure des liquides et solides. Des applications intéressantes ont été trouvées en chimie et en cristallographie et il semble que les applications techniques ne tarderont pas à venir.

2° La résonance magnétique des noyaux atomiques en phase condensée

Les expériences de résonance magnétique d'un noyau nous fournissent une valeur de la constante γ , rapport entre le moment magnétique de spin et son moment mécanique de spin. Si l'on multiplie cette constante γ par le moment mécanique $Ih/2\pi$, connu par des observations sur la structure hyperfine, on obtient le moment magnétique du noyau. Dans la relation

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma H$$

la fréquence ν de la raie, généralement très fine, se détermine par les méthodes usuelles de la technique des hautes fréquences avec une précision relative de

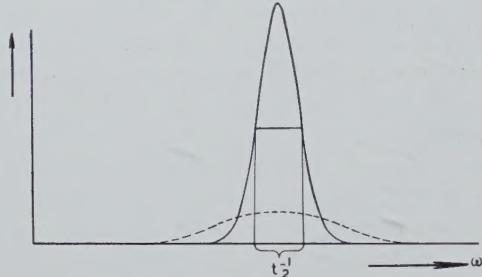


Fig. 1. Raie de résonance pour un champ alternatif de faible amplitude H_1 (ligne en trait plein) et pour un champ alternatif de grande amplitude (ligne pointillée).

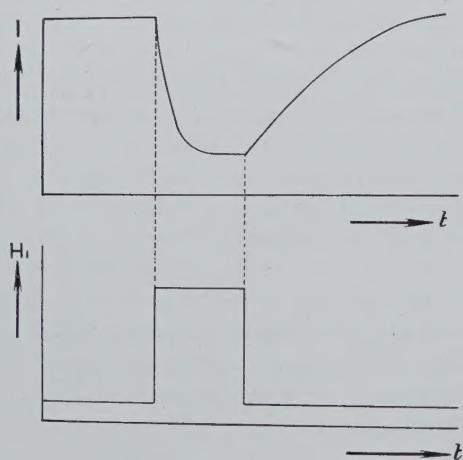


Fig. 2. Coefficient d'absorption en fonction du temps si l'on réduit brusquement l'amplitude H_1 du champ alternatif après une augmentation préliminaire.

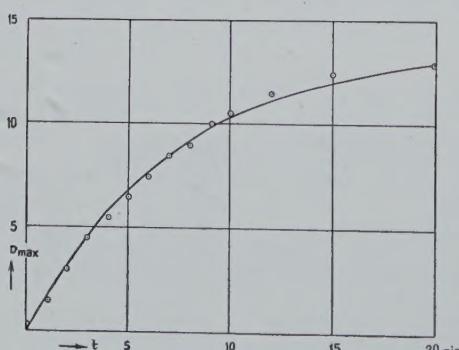


Fig. 3. Accroissement du coefficient d'absorption en fonction du temps après une réduction brusque de l'amplitude H_1 du champ alternatif. Substance CaF_2 ; température $2,1^\circ\text{K}$.

¹ N. J. POULIS, J. VAN DEN HANDEL, J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Phys. Rev. (2) 82, 552 (1951).

² F. BLOCH, Physica, Amsterdam 17, 272 (1951), — H. A. THOMAS, R. L. DRISCOLL et J. A. HIPPLE, Phys. Rev. (2) 78, 787 (1950).

³ C. J. GORTER, Commun. Suppl. N° 103b; Physica, Amsterdam 17, 169 (1951).

l'ordre de 10^{-5} , tandis que la précision de H est seulement de l'ordre de 10^{-3} . La détermination du rapport des γ de deux noyaux est donc généralement beaucoup plus précise que leur valeur absolue. Mais même la précision absolue est très améliorée par rapport à celle obtenue avec les structures hyperfines optiques, celle-là n'étant souvent que de l'ordre de 10%, à cause du champ magnétique des électrons de valence difficile à évaluer.

En regardant le tableau imposant des valeurs connues de γ ou des moments magnétiques, on découvre des régularités frappantes comme celles dans la série 2D , 6Li , ^{14}N , où l'addition consécutive de particules alpha est accompagnée d'une diminution régulière de γ . Ce tableau, ensemble avec celui des moments quadripolaires déduits d'autres recherches à l'aide des ondes hertziennes, est déjà à la base de multiples spéculations et théories sur la structure des noyaux. Il faut remarquer que la précision des données expérimentales est jusqu'ici très supérieure à celle des prévisions théoriques.

Un champ électrique inhomogène, dû à l'entourage du noyau, n'agit pas directement sur le spin; malgré cela on observe parfois une décomposition des raies, causée par le moment quadripolaire du noyau¹.

On s'est rendu compte assez tôt de ce que le champ magnétique agissant sur le noyau n'est pas tout à fait égal au champ appliqué: il faut tenir compte du fait que l'enveloppe électronique est polarisée par le champ appliqué et cause ainsi un champ additionnel à l'endroit du noyau. Ce phénomène se produit également dans l'atome libre²; dans une molécule il faut en outre tenir compte de la rotation moléculaire et de l'influence des autres atomes. Dans la matière condensée l'influence de l'entourage est multiple. La forme extérieure de l'échantillon étudié intervient sous forme de champ dit démagnétisant. Ces champs additionnels étant souvent proportionnels au champ appliqué, ils donnent lieu à une correction relative de γ constante. Cette correction relative n'est que de l'ordre 10^{-4} dans les substances normalement diamagnétiques³. Mais comme RAMSEY⁴ l'a montré, il faut s'attendre à d'autres déplacements des raies dus au paramagnétisme dit indépendant de la température introduit par VAN VLECK⁵. Dans des cas spéciaux, comme dans les complexes contenant l'ion trivalent de cobalt³ on trouve des déplacements relatifs de l'ordre de 10^{-2} . Tout récemment des collaborateurs de BLOCH⁶ ont découvert des déplacements relatifs de l'ordre 10^{-6} pour les différents protons dans une molécule organique, ce qui permet de

prévoir des applications intéressantes en chimie organique. D'autre part KNIGHT¹ a étudié dans les

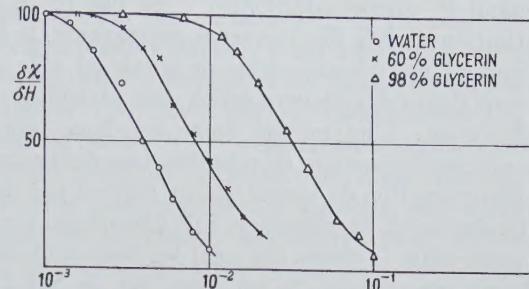


Fig. 4. Diminution du coefficient d'absorption en fonction du carré de l'amplitude H_1 du champ alternatif. Substances: l'eau et des mélanges d'eau et de glycérine (60% et 98% de glycérine); température ambiante; échelle logarithmique pour H_1^2 .

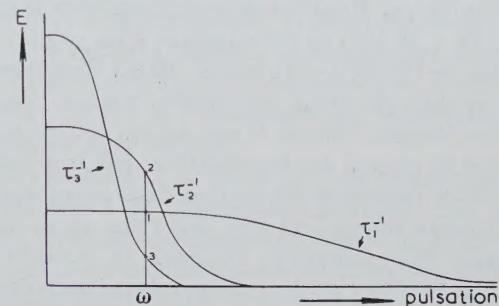


Fig. 5. Spectres des mouvements irréguliers dans un liquide pour trois valeurs de la viscosité c'est-à-dire de la constante de relaxation τ . On voit que l'intensité des mouvements à une certaine pulsation ω est maximum quand $\omega\tau = 1$. Le temps de relaxation t_1 passe alors par un minimum.

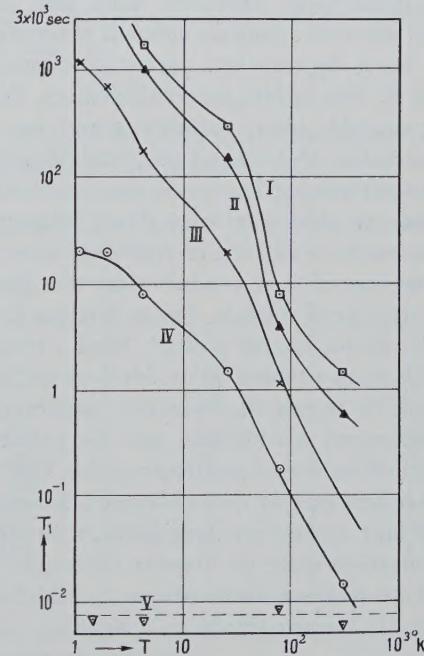


Fig. 6. Temps de relaxation t_1 en fonction de la température du proton dans un alun contenant des traces de Cr^{3+} . La courbe I se rapporte à la substance de base qui ne contient que des traces de fer. Dans les substances II, III, IV et V 0,004%, 0,03%, 0,26% et 3,5% des ions d'aluminium sont remplacés par des ions de chrome.

¹ R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 79, 685 (1950).

² W. E. LAMB JR., Phys. Rev. (2) 60, 817 (1941).

³ W. G. PROCTOR et F. C. YU, Phys. Rev. (2) 77, 717 (1950); (2) 81, 20 (1951).

⁴ N. E. RAMSEY, Phys. Rev. (2) 77, 567 (1950) et (2) 78, 699 (1950).

⁵ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. (2) 31, 587 (1928); *The theory of magnetic and electric susceptibilities* (Cambridge University Press 1932).

⁶ J. T. ARNOLD, S. S. DHARMATTI et M. E. PACKARD, J. chem. Phys. 19, 507 (1951).

1 W. D. KNIGHT, Phys. Rev. (2) 76, 1259 (1949). — C. H. TOWNES, C. HERRING et W. D. KNIGHT, Phys. Rev. (2) 77, 852 (1950).

métaux les déplacements beaucoup plus grands, dus au paramagnétisme des électrons de conduction.

Quand le champ additionnel n'est pas dû à une polarisation mais à des moments permanents, il faut s'attendre à une décomposition de la raie ou, si le sens et l'écart dans cette décomposition sont variables, à un élargissement. L'interaction entre les deux protons dans une molécule d'eau de cristallisation donne lieu à une décomposition de la raie qui ne dépend pas de la valeur absolue de la fréquence. Elle dépend par contre de l'angle entre la droite qui joint les deux protons et le champ magnétique. Si cet angle est de $54\frac{3}{4}^\circ$, le champ causé par l'un des protons à l'endroit où se trouve l'autre est perpendiculaire au champ appliqué et ne provoque aucune décomposition. La décomposition a été étudiée par PAKE¹ pour les protons dans le gypse $(\text{SO}_4)_2 \text{Na} + 10 \text{H}_2\text{O}$ où elle équivaut à un champ magnétique de l'ordre de 10 cœrsteds. Mais l'élargissement ne se produit pas dans les liquides comme l'eau, la paraffine liquide, l'alcool et des solides comme la paraffine et la glace à des températures pas trop basses. Les raies de résonance des protons dans ces substances sont donc au moins cent fois plus fines qu'on ne s'y attendait. BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND² ont établi que la réduction de la largeur de la bande est due à la rapidité des mouvements relatifs des protons voisins, ce qui fait que la perturbation séculaire ne correspond qu'à un champ très faible. Il se produit un effet plus ou moins identique quand on étudie la résonance magnétique nucléaire dans une substance contenant des ions ayant un moment magnétique permanent. Dans des solutions paramagnétiques et dans beaucoup de sels solides paramagnétiques, l'élargissement est considérable et parfois si grand que la bande est inobservable. Mais quand on prend des sels solides où les ions paramagnétiques sont assez concentrés pour qu'il existe un effet d'échange d'une fréquence assez élevée, la bande se rétrécit et redévient assez fine³. A basse température il se produit alors une décomposition de cette bande rétrécie, due au fait que le moment moyen de chaque ion est positif⁴. Nous y reviendrons.

Nous avons mentionné qu'un déplacement irrégulier ou variable de la raie de résonance magnétique cause un élargissement à condition que les variations des perturbations ne soient pas trop rapides. Cela ne constitue pas le seul facteur qui contribue à la largeur de la bande: il faut ajouter un élargissement dû aux transitions spontanées entre les niveaux d'énergie. BLOCH a introduit un temps caractéristique $t_2 = 1/(2\pi\Delta\nu)$, où $\Delta\nu$ désigne la largeur totale de la bande.

¹ G. E. PAKE, J. chem. Phys. 16, 327 (1948).

² N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 73, 679 (1948).

³ C. J. GORTER et J. H. VAN VLEK, Commun. Suppl. N° 97a; Phys. Rev. (2) 72, 1128 (1947). — J. H. VAN VLEK, Phys. Rev. (2) 74, 1168 (1948).

⁴ N. BLOEMBERGEN, Commun. N° 280c; Physica, 's-Grav. 16, 95 (1950). — N. J. POULIS, Commun. N° 283a; Physica, Amsterdam 17, 392 (1951).

En général on a affaire à une interaction avec un système de grande capacité thermique qui a tendance à établir, ou au besoin à rétablir, la distribution de BOLTZMANN parmi les niveaux d'énergie considérés. On a l'habitude de caractériser l'ensemble de ces transitions par la constante de relaxation t_1 intervenant dans le rétablissement de la température T parmi les niveaux d'énergie. BLOCH¹ présenta en 1946 son célèbre calcul du comportement classique d'un gyroscope magnétique. L'équation de mouvement du gyroscope est donnée par

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma [\vec{\mu} \times \vec{H}],$$

où μ indique le moment magnétique et les crochets le produit vectoriel. Le gyroscope précessé autour d'un champ constant avec une fréquence angulaire

$$\omega = \gamma H.$$

Cette précession est sérieusement perturbée si l'on ajoute un champ faible H_1 perpendiculaire au champ constant H , pivotant avec une fréquence angulaire qui coïncide à peu près avec ω autour de ce dernier. La composante perpendiculaire de μ se met alors à suivre le champ H_1 , tandis que sa composante dans la direction du champ constant se met à varier sensiblement.

BLOCH a introduit deux termes d'amortissement dans les équations dynamiques, l'un agissant sur la composante parallèle au champ constant et l'autre sur la composante perpendiculaire. Le premier, qui peut transmettre de l'énergie potentielle, est caractérisé par un temps de relaxation t_1 (en suivant PURCELL² nous écrivons t_1 et t_2 et non pas T_1 et T_2 , qui prêtent à confusion avec la température absolue), et le second par un temps de relaxation t_2 . On parle parfois de temps de relaxation parallèle et perpendiculaire. On trouve que la largeur, sur l'échelle des fréquences, de la bande d'absorption est égale à $(1 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2)^{1/2} t_2^{-1}$ et que l'intensité totale est proportionnelle à $(1 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2)^{-1/2}$. On trouve donc que pour une faible amplitude H_1 , la largeur de la bande est égale à t_2^{-1} , tandis que pour des valeurs plus grandes de H_1 elle s'élargit et disparaît.

Les équations de BLOCH sont valables pour le comportement moyen d'un ensemble de noyaux où la résultante des vecteurs de moment mécanique est très grande en comparaison avec la constante de PLANCK. Ils sont indispensables dans la discussion de la phase des précessions et de certains effets d'intercallement et de transition. Mais plusieurs des résultats obtenus par leur application peuvent être retrouvés par des raisonnements plus simples, basés sur la notion de niveaux d'énergie et de température effective. Prenons un exemple: Quand l'intensité du champ alternatif, proportionnelle à H_1^2 , augmente de telle façon que le nombre de transitions provoquées par lui devient du même ordre de grandeur que le nombre des transitions spontanées, les niveaux d'énergie et les raies spectrales

¹ F. BLOCH, Phys. Rev. (2) 70, 460 (1946).

² E. M. PURCELL, Physica, Amsterdam 17, 282 (1951).

doivent s'élargir. La distribution primitive est modifiée de manière telle que la température effective augmente, c'est-à-dire l'excès observable d'absorption sur l'émission stimulée d'EINSTEIN diminue en proportion inverse de la température effective.

La largeur de la bande observée donne directement $1/t_2$. Il est plus difficile, mais plus intéressant, de mesurer t_1 , qui caractérise l'interaction énergétique entre les spins nucléaires et leur entourage. Il existe deux méthodes¹ pour déterminer t_1 . Dans la première méthode on applique d'abord un champ magnétique alternatif de très grande intensité, ce qui augmente considérablement la température effective. Puis on réduit brusquement le champ alternatif jusqu'à une faible valeur. On observe par un oscilloscopie comment se rétablit en fonction du temps l'absorption ou la dispersion dans la raie (ou près de la raie spectrale) qui s'était presque éteinte. De cette manière on étudie les t_1 qui sont plus grands qu'une seconde. La deuxième méthode s'emploie spécialement pour l'étude des rapports entre les t_1 d'une série de substances pour lesquelles on peut admettre que t_2 est du même ordre de grandeur. On étudie alors comment l'intensité de l'absorption ou de la dispersion diminue en fonction de H_1^2 . Cette diminution est déterminée par le produit $\gamma^2 H_1^2 t_1 t_2$. En mesurant les valeurs de H_1^2 nécessaires pour provoquer une diminution déterminée, on peut calculer le rapport des produits $t_1 t_2$. De cette manière on a mesuré des t_1 aussi bas que 10^{-5} s.

Dans les recherches sur t_1 pour les protons dans une série d'huiles, d'alcools et des mélanges glycérine-eau à diverses températures, on a trouvé une corrélation frappante entre t_1 et la viscosité. Le temps de relaxation t_1 est en général inversement proportionnel à la viscosité et comme celle-là approximativement proportionnel au temps de relaxation diélectrique τ de DEBIJE. On trouve que le produit $t_1 \tau$ est à peu près constant. Cette corrélation confirme l'hypothèse que les mouvements irréguliers des noyaux magnétiques dans le liquide sont responsables des transitions spontanées. En effet, ces mouvements causent des variations irrégulières et rapides du champ magnétique local, provoquant des absorptions et des émissions stimulées, qui à leur tour rétablissent au besoin la répartition statistique de BOLTZMANN. Quand la viscosité augmente, le spectre de ces variations irrégulières se déplace vers les basses fréquences, t_1 diminue en conséquence.

Cette explication est confirmée par le fait que t_1 passe par un minimum lorsque la viscosité augmente jusqu'à rendre τ de l'ordre de ω^{-1} . Pour quelques solides comme la paraffine et la glace, les résultats sont identiques.

Les recherches sur une série de cristaux isolants, faites dans un très grand intervalle de températures, ont révélé une influence énorme des très petites impuretés paramagnétiques².

¹ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL et R. V. POUND, Phys. Rev. (2) 73, 679 (1948). — N. BLOEMBERGEN, Thèse, Leiden 1948.

² B. V. ROLLIN, J. HATTON, A. H. COOKE et R. J. BENZIE, Nature,

Si l'on remplace par exemple dans l'alun 0,004% des ions d'aluminium par le chrome, on cause déjà une réduction de t_1 par un facteur de 2. Du point de vue théorique il faut s'attendre à une interaction très faible entre les spins nucléaires et les vibrations thermiques du réseau d'un cristal pur, ce qui donnerait à t_1 une valeur de l'ordre de 10³ s quand on travaille à la température ambiante. D'autre part, il est clair que des impuretés paramagnétiques causent des variations irrégulières du champ magnétique local, établissant ainsi un échange d'énergie rapide d'une façon analogue à celui rencontré dans les liquides. Il est donc plausible d'attribuer les t_1 de l'ordre d'une seconde, observées à la température ambiante, à la présence d'impuretés paramagnétiques minuscules. En prenant des cristaux d'une pureté extraordinaire, PURCELL³ a obtenu des t_1 de l'ordre de 100 s, même à la température ambiante; c'est dans ces cristaux qu'il a su provoquer et maintenir pendant un temps considérable des températures effectives de signe négatif.

Dans les métaux la valeur de t_1 est inversement proportionnelle à la température absolue⁴. Ceci est en accord avec les prévisions théoriques de HEITLER et TELLER⁵ sur l'interaction des électrons de conduction et les spins des noyaux. Il est clair que la valeur de la fonction d'onde des électrons de valence à l'endroit du noyau est décisive pour cette interaction et que c'est cette même valeur qui détermine le déplacement de fréquence de la raie de résonance magnétique nucléaire⁶. KORRINGA⁷ a prouvé que, sous certaines conditions, on trouve la relation

$$t_1(4\gamma)^2 = \frac{\hbar}{2\pi^2 k T} \left(\frac{e}{2mc} \right)^2,$$

relation qui a été vérifiée expérimentalement en ce qui concerne les ordres de grandeur rencontrés.

Valeurs de γ (en s⁻¹·œrsted⁻¹) de quelques noyaux légers

Noyau	I	γ
1n	$\frac{1}{2}$	— 18 331
1H	$\frac{1}{2}$	26 752
2D	1	4 108
3T	$\frac{1}{2}$	28 544
3He	$\frac{1}{2}$	(—) 20 386
4He	0	—
7Li	1	3 938
^{10}B	3	2 876
^{14}N	1	1 934

London 160, 436 (1947). — N. BLOEMBERGEN, Commun. N° 277a; Physica, 's-Grav. 15, 386 (1949).

³ E. M. PURCELL, Physica, Amsterdam 17, 282 (1951).

⁴ N. BLOEMBERGEN, Commun. N° 277b; Physica, 's-Grav. 15, 588 (1949). — B. V. ROLLIN et J. HATTON, Phys. Rev. (2) 74, 346 (1948). — N. J. POULIS, Commun. N° 281b; Physica, 's-Grav. 16, 373 (1950).

⁵ W. HEITLER et E. TELLER, Proc. roy. Soc. London [A] 155, 629 (1936).

⁶ W. D. KNIGHT, Phys. Rev. (2) 76, 1259 (1949). — C. H. TOWNES, C. HERRING et W. D. KNIGHT, Phys. Rev. (2) 77, 852 (1950).

⁷ J. KORRINGA, Commun. Suppl. N° 101b; Physica, 's-Grav. 16, 601 (1950).

3° La relaxation et la résonance paramagnétique

La formule qui décrit un système résonant magnétique, électrique ou mécanique, amorti par des chocs ou des collisions irrégulières, est

$$\chi = \chi_0 \frac{1 + \tau^2 \omega_0^2 + i\tau\omega}{\tau^2 \omega_0^2 + (1 + i\tau\omega)^2}, \quad (1)$$

où χ est la partie variable de la susceptibilité. Les com-

posantes réelles et imaginaires donnent la dispersion et l'absorption en fonction de la pulsation ω .

Cette formule de VAN VLECK, WEISSKOPF¹ et FRÖHLICH² est identique à la formule classique de LORENTZ pour le cas des amortissements faibles si l'on ne considère que des fréquences voisines de la fréquence de résonance :

$$\chi = \chi_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega_0^2 \tau' \omega}. \quad (2)$$

Dans le cas d'un amortissement considérable, la première formule montre que la région de dispersion et de grande absorption se déplace vers les hautes fréquences; on aboutit alors à la formule de WAGNER-DEBIJE³

$$\chi = \chi_0 \frac{1}{1 + i\tau\omega}, \quad (3)$$

tandis que la formule de LORENTZ conduirait à un déplacement opposé et une courbe de dispersion inacceptable.

Le niveau d'énergie fondamental d'un ion magnétique se décompose en une série de niveaux sous l'influence combinée du champ électrique inhomogène de son entourage et d'un champ magnétique appliqué. Le spectre hertzien est dû à des transitions entre ces niveaux. Si le champ magnétique prédomine, les niveaux sont à peu près équidistants et les fréquences des transitions permises sont identiques (à part de petits déplacements, dus au champ électrique inhomogène). Ces transitions, dites de résonance paramagnétique, ont le caractère dipolaire magnétique de polarisation perpendiculaire au champ appliqué. Il ne faut pas oublier les transitions de fréquence zéro, qui laissent chaque niveau inchangé; ceux-là sont polarisés parallèlement au champ. Si l'on admet entre les ions une interaction magnétique ou d'échange, les niveaux et les raies s'élargissent. Une transition de fréquence zéro persiste et ne révèle son caractère que si l'on admet encore un autre genre d'interaction des ions avec leur entourage. C'est l'interaction avec des ondes thermiques qui provoquent des transitions «spontanées», établissant – ou rétablissant – l'équilibre de BOLTZMANN avec une température constante. D'une part cette interaction cause un élargissement de la raie de fréquence zéro, ce qui conduit à une susceptibilité du type (3), d'autre part les raies de résonance subissent un élargissement additionnel du type (1). La valeur de τ dans ces formules est l'analogue parfait du temps de relaxation t_1 qu'on rencontre dans la théorie de la résonance magnétique nucléaire. Nous allons considérer d'abord la région des fréquences relativement basses où l'on trouve la bande de relaxation paramagnétique. Nous reviendrons après à la résonance paramagnétique.

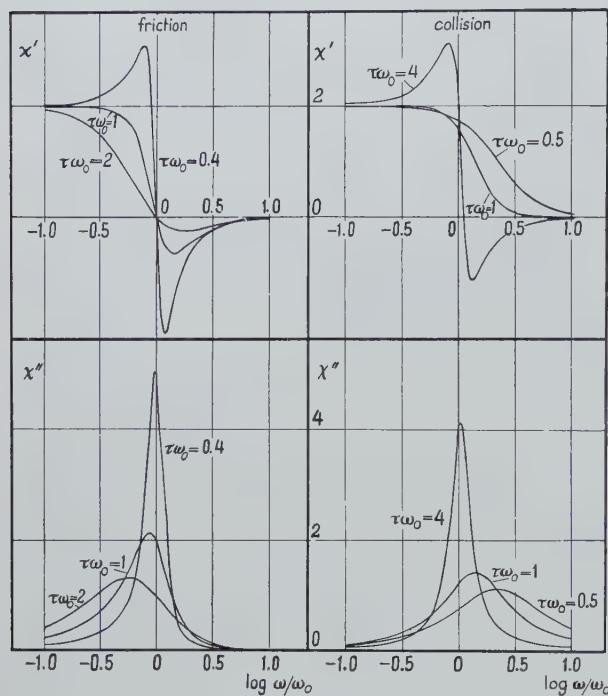


Fig. 7. Composante réelle χ' et composante imaginaire χ'' de la susceptibilité $\chi = \chi' - i\chi''$ en fonction de la pulsation ω . A gauche les courbes pour un oscillateur amorti par frottement (formules classiques de LORENTZ). A droite les courbes pour un amortissement par chocs (formules de VAN VLECK, WEISSKOPF et FRÖHLICH). On donne les courbes pour plusieurs valeurs de $\tau\omega_0$. Pour les petites valeurs de $\tau\omega_0$ (amortissement fort) les courbes à droite s'approchent des courbes du type WAGNER-DEBIJE.

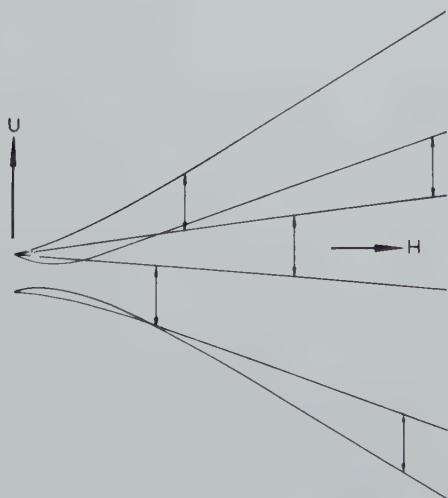


Fig. 8. Décomposition d'un niveau d'énergie sextuple sous l'influence d'un champ magnétique et d'un champ électrique de symétrie cubique, la direction (0,1) coïncidant avec le champ magnétique. On a indiqué les cinq valeurs du champ magnétique qui donnent lieu à une ligne de résonance magnétique d'une fréquence déterminée.

¹ J. H. VAN VLECK et V. WEISSKOPF, Rev. mod. Phys. 17, 229 (1945).

² H. FRÖHLICH, Nature, London 157, 478 (1946).

³ K. W. WAGNER, Ann. Phys. (4) 40, 817 (1913). – P. DEBIJE, *Polare Moleküle* (Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929).

Suivant CASIMIR et DU PRÉ¹ on peut envisager la relaxation paramagnétique d'un point de vue différent. Au système des moments magnétiques on peut attribuer une température effective T_{eff} et une chaleur spécifique dU/dT_{eff} , qu'on appelle d'habitude la température des spins et la chaleur spécifique des spins. Si maintenant on juxtapose un champ magnétique alternatif parallèlement au champ constant H , la température des spins se met à osciller avec la fréquence du champ alternatif. L'amplitude de ces oscillations dépend de la chaleur spécifique des spins, de l'amplitude des champs et enfin de la fréquence des oscillations. Si la pulsation ω des oscillations est beaucoup plus grande que τ^{-1} on trouve une susceptibilité adiabatique; si elle est beaucoup plus petite que τ^{-1} la température des spins reste constante et on retrouve la susceptibilité statique. Le calcul de CASIMIR et DU PRÉ donne, pour une substance qui obéit à la loi de CURIE,

$$\chi = \frac{\chi_0 F}{1 + i \tau \omega} + \chi_0 (1 - F) \quad (4)$$

où

$$F = \frac{C H^2}{b + C H^2}. \quad (5)$$

C est la constante de CURIE ($C = \chi T$); $(b + CH^2)/T^2$ est la chaleur spécifique des spins. Ces formules sont en bon accord avec les nombreux résultats obtenus sur la relaxation paramagnétique d'une cinquantaine de sels paramagnétiques dans un grand intervalle de température². Il faut cependant faire deux remarques. Dans les recherches sur l'absorption, on trouve un petit excès de la composante imaginaire de χ sur celle donnée par la formule (4). Souvent cet excès est simplement proportionnel à ω ; dans ce cas on a pu l'expliquer comme étant un contrevent des raies de résonance, élargies par les interactions magnétiques et d'échange entre les ions. Mais dans l'alun de chrome DE VRIJER³ a récemment trouvé un phénomène de relaxation dans le système des spins qui n'est pas encore expliqué en détail.

L'application des formules (4) et (5) aux données expérimentales a permis de déterminer le temps de relaxation τ en fonction de la température et la chaleur spécifique des systèmes de spin, due au positions des niveaux d'énergie et de leurs élargissements.

Tournons-nous maintenant vers la résonance paramagnétique, qui a été découverte par ZAVOISKY⁴, se manifestant sous forme d'irrégularité dans les courbes de relaxation observée avec les ondes T.S.F. Toutes les recherches ultérieures ont été faites avec des ondes

¹ H. B. G. CASIMIR et F. K. DU PRÉ, Commun. Suppl. N° 85a; *Physica*, 's-Grav. 5, 507 (1938).

² C. J. GORTER, Paramagnetic Relaxation (Elsevier Publ. Co. Inc., Amsterdam et New-York 1947).

³ F. W. DE VRIJER et C. J. GORTER, *Physica*, 's-Grav. 14, 617 (1949). — F. W. DE VRIJER, Thèse, Leiden 1951. — F. W. DE VRIJER et C. J. GORTER, Commun. N° 289b, *Physica*, 's-Grav. 18, 549 (1952).

⁴ E. ZAVOISKY, J. Physics U.S.S.R., Moscow 10, 197 (1946).

centimétriques où les bandes sont relativement plus étroites. Le centre de la bande donne $\gamma = \omega/H$ qui est égal à $ge/2mc$ où e et m indiquent la charge élémentaire et la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière et g le facteur de LANDÉ. Dans les substances où le moment est constitué de spins purs (comme dans les sels des ions bivalents de manganèse ou des ions trivalents de fer, de chrome ou de gadolinium), g est sensiblement égal à 2. Quand les moments orbitaux interviennent (comme dans les sels de cuivre ou de nickel), g a une valeur différente, souvent un peu supérieure à 2, comme dans la résonance ferromagnétique. Dans ce cas on trouve souvent une anisotropie cristalline considérable.

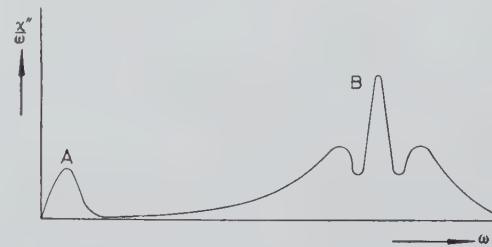


Fig. 9. Spectre d'absorption. A bande de relaxation paramagnétique; B raies de résonance paramagnétique.

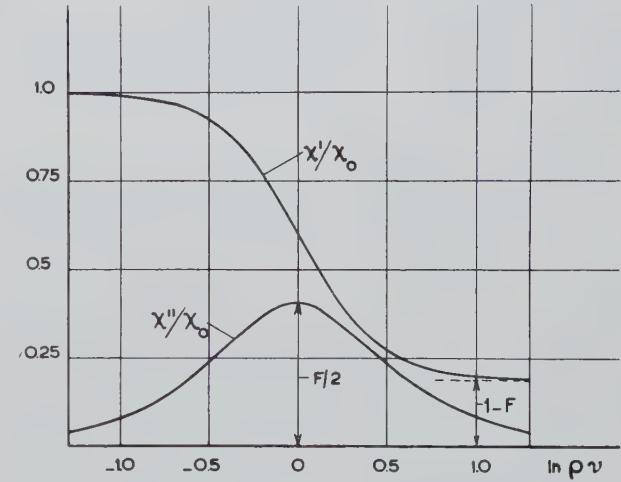


Fig. 10. Composante réelle χ' et composante imaginaire χ'' de la susceptibilité $\chi = \chi' - i\chi''$ en fonction de $\tau\omega$, suivant les formules de CASIMIR et DU PRÉ.

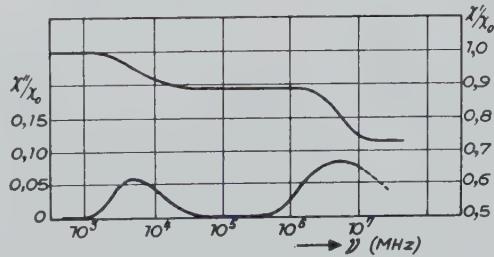


Fig. 11. Anomalie de la susceptibilité de l'alun de chrome trouvé par DE VRIJER. Composante réelle χ' et composante imaginaire χ'' de la susceptibilité pour un champ constant $H = 320$ oersteds. Température 20,4° K.

Pour des raisons de commodité expérimentale on travaille généralement à une fréquence constante et on fait varier le champ magnétique appliqué. D'après la théorie¹, la largeur de la bande – déterminée à mi-hauteur – est à peu près $1,3 H_i$, où H_i est la racine du

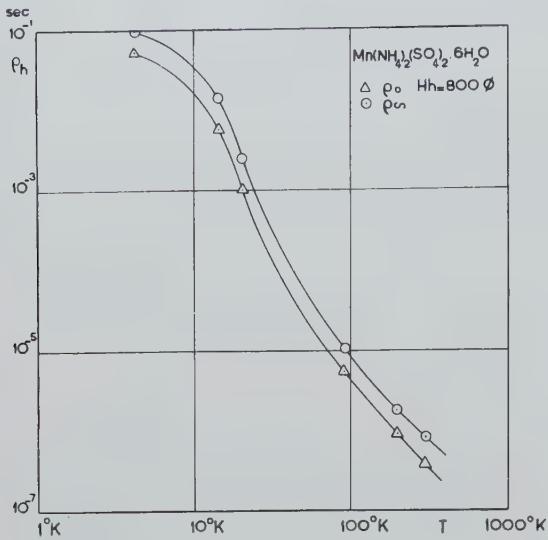


Fig. 12. Temps de relaxation dans le sulfure double de manganèse et d'ammonium pour un champ constant de 800 oersteds et pour un champ constant très grand. L'échelle verticale donne $\rho = 2\pi\tau$.

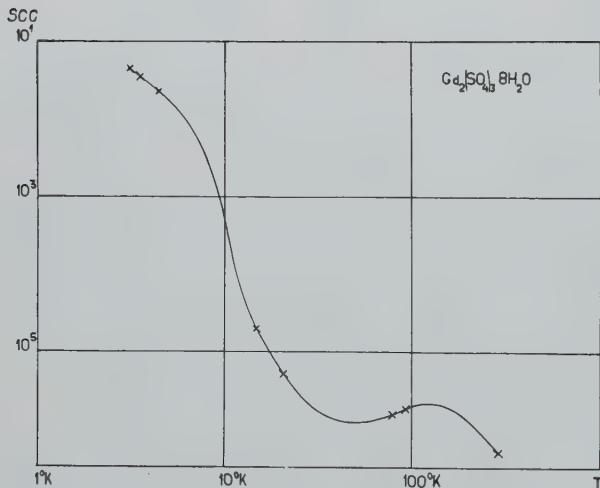


Fig. 13. Temps de relaxation dans le sulfure hydraté de gadolinium pour un champ constant de 1600 oersteds. L'échelle verticale donne $\rho = 2\pi\tau$.

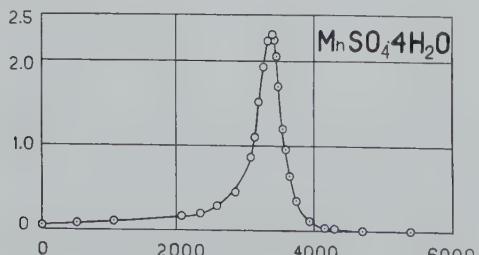


Fig. 14. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans le $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ à 9375 MHz d'après CUMMEROW, HALLIDAY et MOORE. Rétrécissement par échange.

¹ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. (2) 74, 1168 (1948).

champ carré moyen produit à l'endroit d'un ion par ses voisins magnétiques. Cela est seulement vrai si l'on néglige les autres causes de l'élargissement. Expérimentalement les bandes des sels anhydres ont une résonance beaucoup plus pointue, ce que l'on attribue à un effet d'échange¹, par analogie aux effets semblables obtenus dans la résonance magnétique nucléaire.

Presque toutes les recherches récentes sont effectuées sur des cristaux uniques dans lesquels on réduit H_i en diluant les ions magnétiques par un excès d'ions non magnétiques². De cette manière on a étudié la structure de la bande provoquée par le champ électrique inhomogène. On a pu comparer les résultats avec les données déduites de l'étude de la chaleur spécifique des spins³. On trouve également des sauts multiples à la moitié, au tiers, etc. du champ de résonance paramagnétique, ces sauts étant contraires aux règles élémentaires de sélection. Ils sont provoqués par un champ électrique inhomogène⁴. C'est aussi dans un tel cristal dilué que PENROSE⁵ a découvert la structure hyperfine de la bande, étudiée ensuite avec beaucoup de succès par BLEANEY⁶.

A l'aide d'un Hamiltonien relativement simple pour le moment électronique et le moment magnétique et quadripolaire du noyau sous l'influence du champ électrique inhomogène et du champ magnétique appliqué, ABRAGAM, PRYCE et BLEANEY⁷ ont pu expliquer beaucoup de résultats obtenus dans l'étude des décompositions et des structures hyperfines.

Une conclusion remarquable en découle: Pour rendre compte de la structure hyperfine assez étendue des ions cuivriques, il faut admettre une petite contribution des fonctions propres $4s$ à ceux des électrons de la couche incomplète $3d$.

Signalons enfin qu'on peut construire des ponts très sensibles⁸ qui permettent d'étudier la résonance para-

¹ C. J. GORTER et J. H. VAN VLECK, Commun. Suppl. N° 97a; Phys. Rev. (2) 72, 1128 (1947). – J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. (2) 74, 1168 (1948).

² R. T. WEIDNER, P. R. WEISS, C. A. WHITMER et D. R. BLOSSER, Phys. Rev. (2) 76, 1727 (1949). – C. A. WHITMER et R. T. WEIDNER, Phys. Rev. (2) 84, 159 (1951). – D. J. E. INGRAM, Proc. Phys. Soc., London 62A, 664 (1949). D. M. S. BAGGULEY, B. BLEANEY, J. H. E. GRIFFITHS, R. P. PENROSE et B. I. PLUMPTON, Proc. Phys. Soc., London 61, 542 et 551 (1948). – J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Commun. N° 283b; Physica, Amsterdam 17, 213 (1951). – R. P. PENROSE, Commun. N° 278f; Nature, London 163, 942 (1949).

³ D. BIJL, Thèse, Leiden 1950. – P. MEYER, Commun. Suppl. N° 103e; Physica, Amsterdam 17, 899 (1951).

⁴ J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Commun. N° 283b; Physica, Amsterdam 17, 213 (1951). P. MEYER, Commun. Suppl. N° 103e; Physica, Amsterdam 17, 899 (1951).

⁵ R. P. PENROSE, Commun. N° 278f; Nature, London 163, 992 (1949).

⁶ B. BLEANEY, Phys. Rev. (2), 78, 214 (1950); Physica, Amsterdam 17, 175 (1951). – B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, Nature, London 164, 116 (1951); Proc. Roy. Soc. London [A] 205, 336 (1951).

⁷ A. ABRAGAM et M. H. L. PRYCE, Nature, London 163, 992 (1949); Proc. Phys. Soc., London 63A, 409 (1950); Proc. Roy. Soc. London [A] 205, 135 (1951). – A. ABRAGAM, Phys. Rev. (2) 79, 534 (1950); Physica, Amsterdam 17, 209 (1951). – B. BLEANEY, Phys. Rev. (2) 78, 214 (1950); Proc. Phys. Soc., London 64A, 315 (1950); Phil. Mag. (7) 42, 441 (1951).

⁸ E. E. SCHNEIDER et T. S. ENGLAND, Physica, Amsterdam 17, 221 (1951).

magnétique de minuscules quantités d'ions magnétiques (centres de phosphorescence ou centres colorants dans les halogénides alcalins) dont la concentration relative est de l'ordre 10^{-6} . Il faut s'attendre à des applications importantes en chimie et en technique.

4° Les résonances magnétiques dans un cristal antiferromagnétique

Pendant assez longtemps on a supposé que dans le refroidissement d'une substance normalement paramagnétique, cette substance passe par une température de CURIE en dessous de laquelle elle devient ferromagnétique. Mais depuis les travaux de WOLTJER¹, JEAN BECQUEREL², SCHUBNIKOV³ et DE HAAS⁴ sur les anomalies cryomagnétiques des sels anhydres et ceux de BIZETTE, SQUIRE, BITTER et d'autres sur des oxydes et sulfures⁵, on sait qu'on passe bien par une température de transition, mais qu'en dessous de cette température les propriétés magnétiques ont très souvent un caractère bien différent du ferromagnétisme. NÉEL⁶ a proposé une théorie phénoménologique de l'état antiferromagnétique qui rend compte du comportement de ces substances en dessous du point de transition qu'on pourrait, pour le distinguer de la température de CURIE, appeler à juste titre: la température de NÉEL. D'après cette théorie, on peut diviser les ions magnétiques dans un cristal en deux systèmes. En plus du champ appliqué, les ions de chaque système seraient soumis à un champ de WEISS proportionnel à l'aimantation de l'autre système, mais de direction opposée. Tandis que les théories quantiques de KRAMERS, HULTHÉN⁷, etc. qui attribuent la tendance des deux systèmes à s'orienter antiparallèlement l'un à l'autre à un échange (ou superéchange) de signe négatif, se rallient peu aux données expérimentales, la théorie phénoménologique de NÉEL, élaborée par lui-même,

¹ H. R. WOLTJER, Commun. N° 173b, Proc. Kon. Akad., Amsterdam 28, 536 (1925). — H. R. WOLTJER et H. KAMERLINGH ONNES, Commun. N° 173c; Proc. Kon. Akad., Amsterdam 28, 544 (1925). — H. R. WOLTJER et E. C. WIERNSMA, Commun. N° 201a; Proc. Kon. Akad., Amsterdam 32, 735 (1929).

² JEAN BECQUEREL et J. VAN DEN HANDEL, Commun. N° 255b; J. Phys. Radium (7) 10, 10 (1939).

³ O. N. TRAPEZNIKOWA et L. W. SCHUBNIKOV, Phys. Z. Sov. Union, Charkow 7, 66 et 255 (1935). — O. TRAPEZNIKOWA, L. SCHUBNIKOV et G. MILJUTIN, Phys. Z. Sov. Union, Charkow 9, 231 (1936).

⁴ W. J. DE HAAS et C. J. GORTER, Commun. N° 215a; Proc. Kon. Akad. Amsterdam 34, 317 (1931). — W. J. DE HAAS et B. H. SCHULTZ, Commun. N° 255a; J. Phys. Radium (7) 10, 7 (1939). — W. J. DE HAAS, B. H. SCHULTZ et J. KOOHAAS, Commun. N° 259a; Physica, 's-Grav. 7, 57 (1940).

⁵ H. BIZETTE, Thèse, Paris 1946. — H. BIZETTE, C. F. SQUIRE et B. TSVÁRY, C. r. Acad. Sci. Paris 207, 449 (1938). — C. F. SQUIRE, Phys. Rev. (2) 56, 922 (1939). — C. STARR, F. BITTER et A. R. KAUFMANN, Phys. Rev. (2) 58, 977 (1940).

⁶ L. NÉEL, Ann. Physique (10) 18, 5 (1932); (11) 5, 232 (1936); (12) 3, 137 (1948); C. r. Acad. Sci., Paris 203, 304 (1936).

⁷ H. A. KRAMERS, Physica, 's-Grav. 1, 182 (1933-1934); Physica, Amsterdam 18, 101 (1952). — L. HULTHÉN, Proc. Kon. Akad., Amsterdam 39, 190 (1936); Arkiv Mat. Astron. Fysik, [A] 26, N° 11 (1938). — P. W. KASTELEIJN, Physica, Amsterdam 18, 104 (1952).

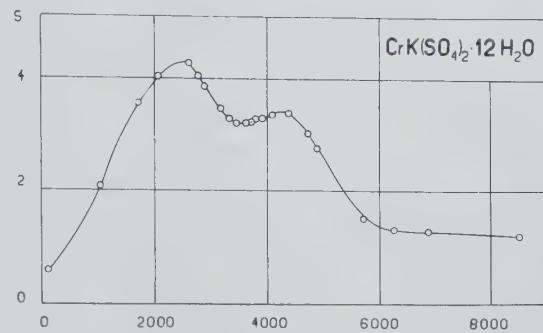


Fig. 15. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans le $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ d'après CUMMEROW, HALLIDAY et MOORE.

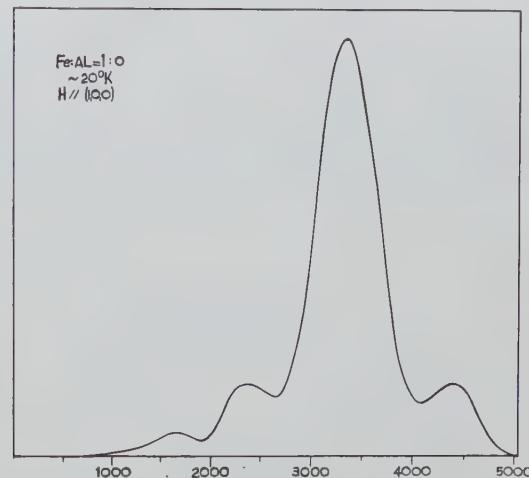


Fig. 16. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans un cristal de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Direction du champ: (1, 0, 0). Température 20°K. Fréquence 9200 MHz.

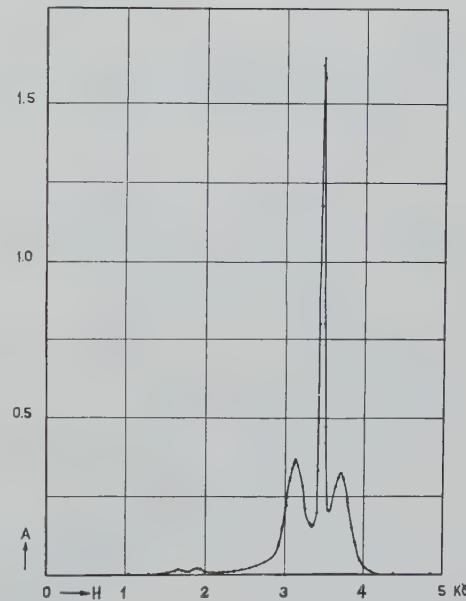


Fig. 17. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans un cristal d'alun de fer dilué par l'aluminium (1:80). Direction de champ: (1, 0, 0). Température 20°K. Fréquence 9200 MHz.

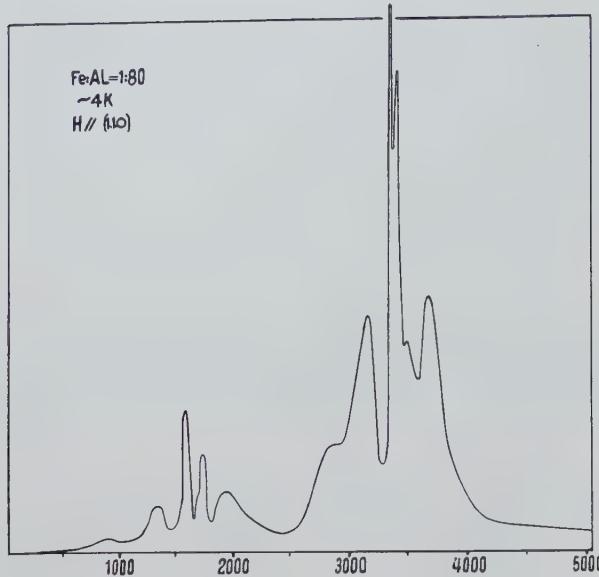


Fig. 18. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ perpendiculaire dans un cristal d'alun de fer dilué par l'aluminium (1:80). Direction du champ: (1, 1, 0). Température 4°K. Fréquence 9200 MHz.

par VAN VLECK et d'autres¹ s'accorde bien avec les différents résultats expérimentaux.

Tout récemment on a obtenu à Leiden un grand nombre de résultats² sur des cristaux uniques de $\text{Cl}_2\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O}$, dont la température de NÉEL est de 4,3° K. (En dessus de cette température ce cristal rhombique est paramagnétique.) Dans la région de l'hélium liquide la susceptibilité dans les directions *b* et *c* du cristal est complètement indépendante de la température, tandis que la susceptibilité dans la direction *a* s'annule rapidement quand la température s'abaisse³. Ceci est vrai pour un champ appliqué faible; si ce champ est augmenté, l'aimantation dans la direction *a* s'accroît plus vite que ne le laisse prévoir une proportionnalité au champ appliqué. La pente de la courbe devient raide dans un champ de l'ordre de 6500 oersteds, de manière telle que dans un champ supérieur à 8000 oersteds l'anisotropie redevient du même ordre que dans l'état paramagnétique. A des températures inférieures à 2°K le moment magnétique dans la direction *a* est négligeable dans un champ faible; elle prend subitement une valeur normale quand le champ atteint la valeur-seuil de 6500 oersteds.

Si l'on fait tourner le champ extérieur dans le plan *ab*, le seuil devient graduellement moins prononcé, mais il ne change pas de position. Si par contre le champ est tourné dans le plan *ac*, le champ-seuil augmente, la pente devenant un peu moins raide. Quand l'angle entre le champ et la direction *a* est plus grand que 55° le seuil disparaît complètement.

Il n'est pas difficile d'expliquer tous ces résultats par la théorie phénoménologique, au moins en principe. NÉEL a en effet déjà prévu le champ-seuil dans le plan *ab* tandis que VAN VLECK a calculé comment l'anisotropie dans un champ faible dépend de la température. Avec la coopération de J. HAANTJES, professeur de géométrie à Leiden, nous avons précisé le calcul pour le zéro absolu en l'étendant au cas d'une symétrie rhombique⁴.

Il faut supposer l'existence d'une anisotropie du champ de WEISS, de manière à ce que la direction privilégiée soit la direction *a* tandis que la direction *c* serait la moins privilégiée. Dans un champ faible, l'aimantation des deux systèmes reste voisine des directions *a* et $-a$, ce qui explique l'anisotropie marquée. Si le champ appliqué devient très grand, les aimantations s'orientent à peu près perpendiculairement au champ, parce qu'alors la diminution d'énergie magnétique est maximum. Si le champ est appliqué dans une direction quelconque, l'angle aigu entre le

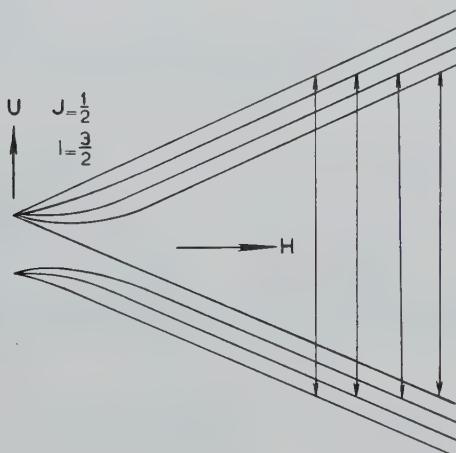


Fig. 19. Décomposition d'un niveau atomique avec $J = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$ en fonction d'un champ magnétique. Structure hyperfine de la bande de résonance paramagnétique.

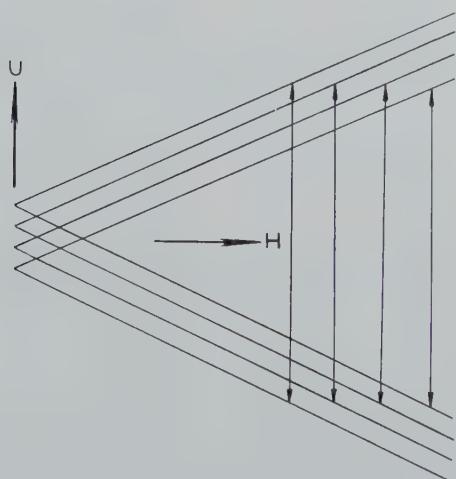


Fig. 20. La même décomposition que dans la figure 19 modifiée par un champ électrique interne.

¹ J. H. VAN VLECK, J. chem. Phys. 9, 85 (1941). — F. BITTER, Phys. Rev. (2) 54, 79 (1938). — P. W. ANDERSON, Phys. Rev. (2) 79, 705 (1950). — T. NAGAMIYA, Progr. theor. Phys. 6, 342 (1951).

² N. J. POULIS, J. VAN DEN HANDEL, J. UBBINK, J. A. POULIS et C. J. GORTER, Phys. Rev. (2) 82, 552 (1951).

³ J. VAN DEN HANDEL, Proc. int. Conf. low. Temp. Phys., Oxford 1951, p. 161. — J. VAN DEN HANDEL, H. M. GIJSMAN et N. J. POULIS Commun. N°. 290c; Physica, Amsterdam 18, 862 (1952).

⁴ C. J. GORTER et J. HAANTJES, Commun. Suppl. N° 104b; Physica, Amsterdam 18, 285 (1952).

champ et l'une des aimantations croît jusqu'à 90° , mais si le champ est orienté dans le plan ac on a la possibilité d'un passage discontinu à la direction b ($-b$).

C'est POULIS¹ qui a découvert l'antiferromagnétisme du cristal, en remarquant que les décompositions de la

raie de résonance magnétique des protons sont toujours symétriques dans la région de l'hélium liquide, contrairement à ce qu'on trouve dans un cristal paramagnétique. La position d'une composante spectrale

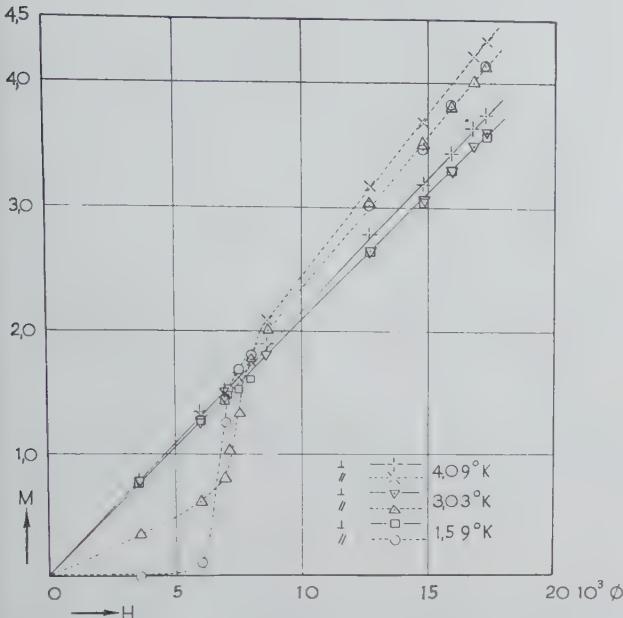


Fig. 21. L'aimantation M en fonction d'un champ H dans la direction a (||) et b (⊥) pour le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour plusieurs températures très basses. Si le champ est dans la direction b (⊥) l'aimantation ne dépend que très peu de la température. Aux températures les plus basses on trouve un champ-seuil dans la direction a (||).

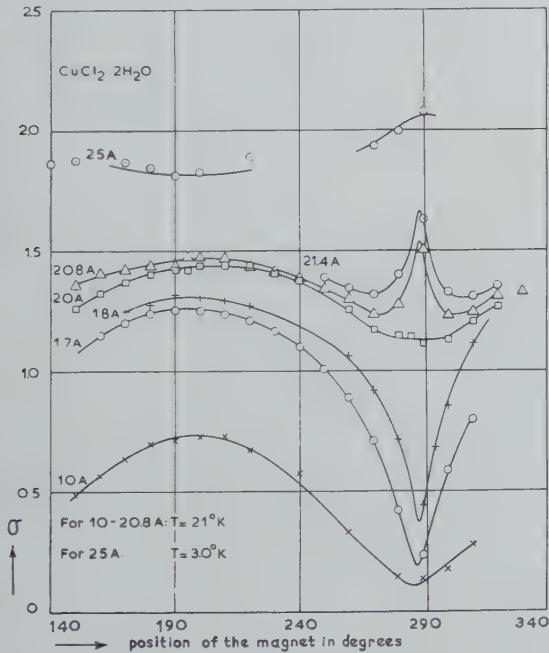


Fig. 22. L'aimantation en fonction de l'orientation (donnée en degrés) du champ dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour quelques valeurs du courant dans l'électro-aimant. Un courant de 21 A correspond à peu près à la valeur du champ-seuil (6500 œrsted). Température $2,1^\circ\text{K}$.

¹ N. J. POULIS, Proc. int. Conf. low Temp. Phys., Oxford 1951, p. 162. — N. J. POULIS et G. E. G. HARDEMAN, Commun. N° 287a; Physica, s'Grav. 18, 201 (1952).

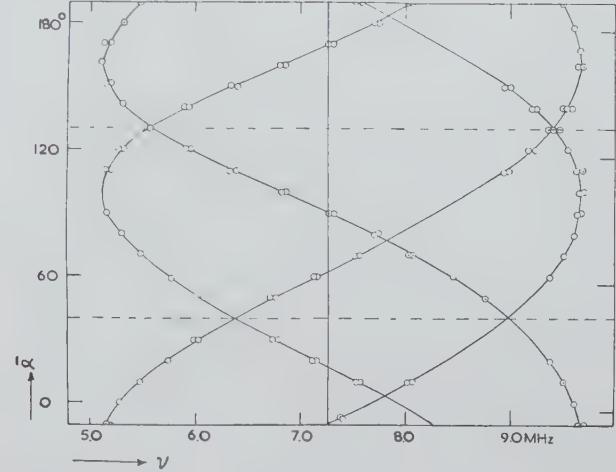


Fig. 23. Fréquences ν des composantes de la raie de résonance magnétique des protons quand on fait varier l'orientation d'un champ magnétique de 1700 œrsted dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Température $3,5^\circ\text{K}$.

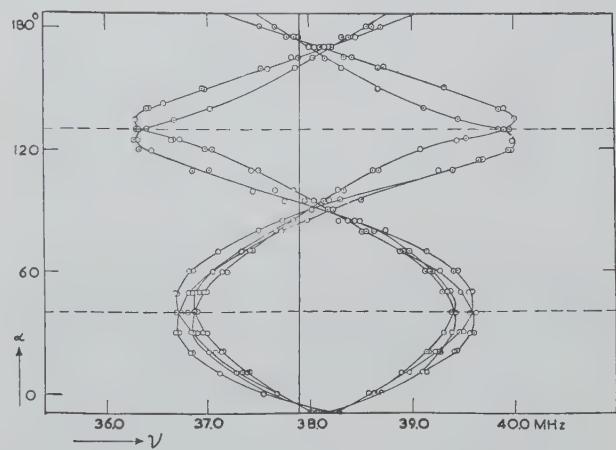


Fig. 24. Fréquences ν des composantes de la raie de résonance magnétique des protons quand on fait varier l'orientation d'un champ de 8800 œrsted dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Température $3,5^\circ\text{K}$.

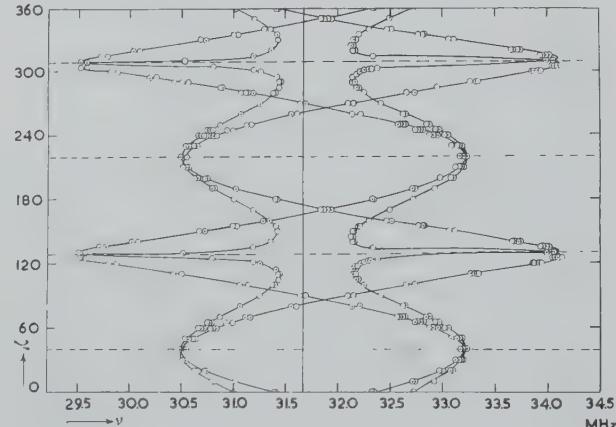


Fig. 25. Le même diagramme que les figures 23 et 24 pour un champ de l'ordre du champ-seuil (7400 œrsted).

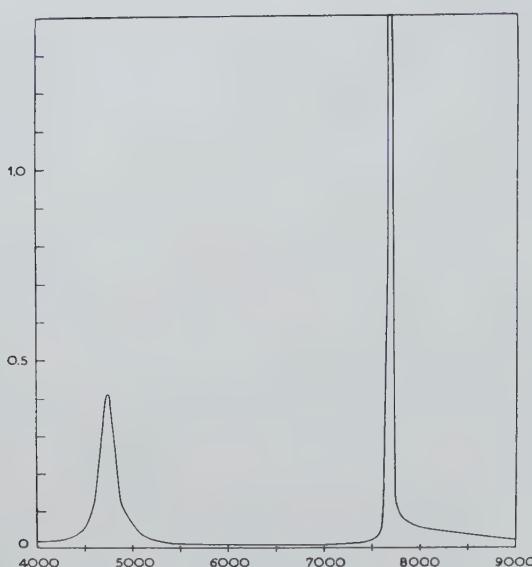


Fig. 26. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ qui ne fait qu'un angle de 1° avec la direction a du cristal de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Fréquence 9200 MHz. Température 3,27° K.

dépend du champ moyen local dû aux moments magnétiques des ions de cuivre à l'endroit de l'un des protons. La symétrie mentionnée prouve directement l'existence des deux systèmes d'ions; à chaque proton qui se trouve sous l'influence prépondérante de l'un des systèmes correspond toujours un second proton qui est sous l'influence opposée de l'autre système. D'autre part la finesse des composantes montre que les systèmes n'échangent leur place que très lentement. Si l'on fait tourner la direction du champ par rapport au cristal, la composante des champs locaux dans la direction du champ appliqué se répète après 360° , l'orientation des moments de cuivre restant fixée dans les directions

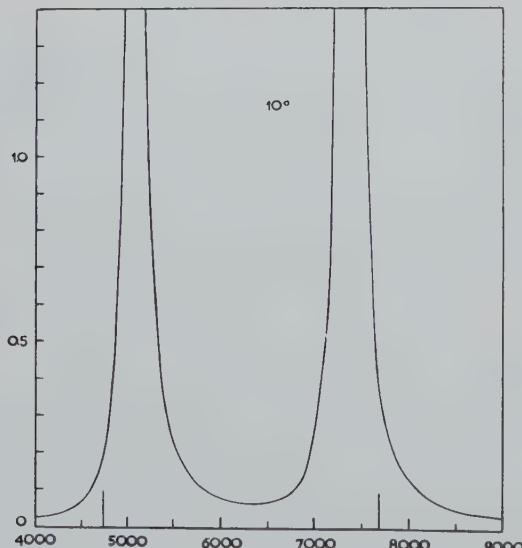


Fig. 27. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formant un angle de 10° avec la direction a . Les deux raies de la figure 26 se rapprochent. Fréquence 9200 MHz. Température 3,27° K.

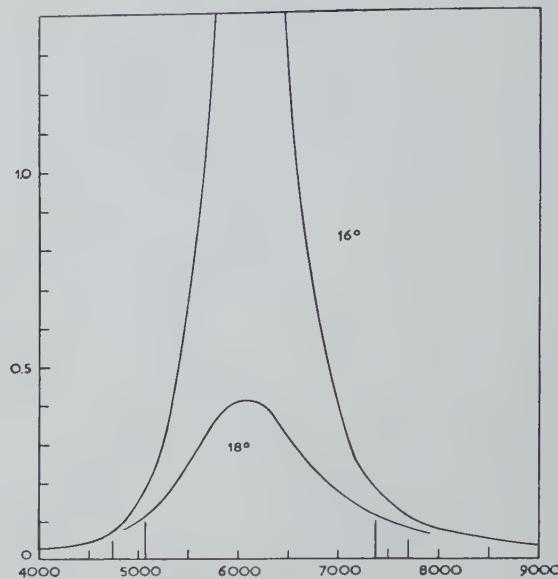


Fig. 28. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ dans le plan ab du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formant un angle de 16° et de 18° avec la direction a . Les deux raies se confondent et l'intensité diminue rapidement. Fréquence 9200 MHz. Température 3,27° K.

a et $-a$. Mais si les moments tournent en restant perpendiculaires à un champ élevé, la période est de 180° .

Dans la région du champ-seuil on trouve des courbes très compliquées. On peut étudier la saturation magnétique des systèmes en fonction de la température et calculer la place exacte des protons dans le cristal.

Tout récemment on n'avait pas encore observé une résonance antiferromagnétique dans le domaine des micro-ondes. La résonance paramagnétique disparaissait à la température de NÉEL, même dans le cristal

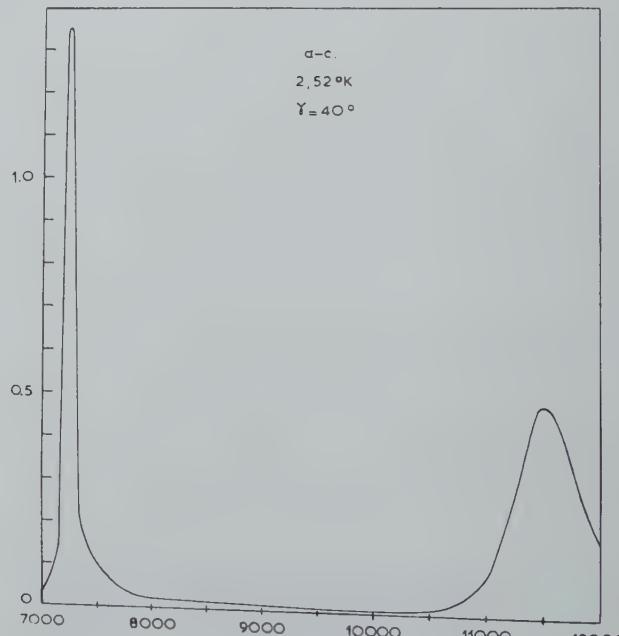


Fig. 29. Coefficient d'absorption en fonction d'un champ dans le plan ac du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formant un angle de 40° avec la direction a . Les deux raies de la figure 26 se déplacent vers les champs plus intenses. Fréquence 9200 MHz. Température 2,52° K.

unique MnF_2 ¹. Mais dans le $Cl_2Cu + 2 H_2O$ UBBINK² a découvert des résonances marquées et assez compliquées, avec des longueurs d'onde de 3 cm et de 7 cm.

Les valeurs du champ qui provoque les résonances à ces fréquences varient beaucoup avec l'orientation du champ. Ces valeurs ne sont d'ailleurs pas très éloignées de celles du champ-seuil, ce qui peut expliquer pourquoi on n'a pas trouvé de résonance dans d'autres substances pour lesquels le champ-seuil est sans doute très haut. Les résonances sont très marquées quand le champ a la direction α ; on trouve alors deux raies voisines de

dispersion opposée. L'explication de ces résonances est en train d'être esquissée.

Summary

In the introduction (1) the differences between radio-wave spectroscopy and the usual optical spectroscopy are discussed, and afterwards the early history and development of the different branches of radio-wave spectroscopy are recalled. In the following sections three branches of radio-wave spectroscopy, on which research is proceeding in the Kamerlingh Onnes Laboratory at Leiden, are considered in some detail. In (2) a review is presented of experiments on nuclear magnetic resonance (nuclear induction) in solids and liquids. In (3) an introduction is given to the interrelated topics of paramagnetic relaxation and paramagnetic resonance, while (4) contains a provisional account of radio-wave spectroscopical work on antiferromagnetic crystals of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

¹ E. P. TROUNSON, D. F. BLEIL et L. R. MAXWELL, Phys. Rev. (2) 79, 226 (1950).

² J. UBBINK, Proc. int. Conf. low Temp. Phys., Oxford 1951, p. 163; Phys. Rev. (2) 86, 564 (1952). — J. UBBINK, J. A. POULIS, H. J. GERRITSSEN et C. J. GORTER, Commun. N° 288d; Physica, Amsterdam 18, 361 (1952).

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. — Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. — The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Über orientierte Aufwachslungen von Kristallen auf Talk und Kadmiumjodid

Während die orientierte Aufwachslung von Alkali-halogeniden auf der Spaltfläche von Glimmer schon von FRANKENHEIM¹ gefunden wurde, gelang es ROYER² bei seinen grundlegenden Untersuchungen (1928) nicht, orientierte Aufwachslungen auf den geometrisch den Glimmerspaltflächen sehr analogen Spaltflächen des Talks zu erzielen. Das Problem des unterschiedlichen Verhaltens von Glimmer einerseits und Talk andererseits im Aufwachslungsversuch wurde 1933 von ROYER³ nochmals aufgegriffen; dabei wurden Pyrophyllit und Kaolin, deren Spaltflächen ebenfalls denen des Glimmers geometrisch sehr analog sind, in die Untersuchung mit einbezogen. Auf den Spaltflächen der letztgenannten Schichtgitter war ebenso wie auf derjenigen des Talks keine Orientierung zu erzielen. Nach ROYER ist der Grund für dieses Ergebnis darin zu suchen, dass die Schichten dieser Schichtgitter elektrisch neutral sind.

Die erste orientierte Abscheidung von Kristallen auf der Spaltfläche (001) von Talk, und zwar von Kristallen der Bernsteinsäure, wurden von WILLEMS⁴ gelegentlich einer allgemeinen Untersuchung über orientierte Verwachslungen von Kristallen organischer Verbindungen

erwähnt. Dabei wurde auf die Sonderstellung dieser Verwachslung im Hinblick auf die nur mit schwachen van-der-Waalsschen Kräften nach aussen wirkende Spaltfläche des typischen Schichtgitters des Talks hingewiesen. Diese Orientierung von Bernsteinsäure auf Talk, die leicht durch Aufbringen einer gesättigten Lösung von Bernsteinsäure in siedendem Amyläther auf die Spaltfläche des Talks zu erhalten ist, blieb völlig vereinzelt, trotz der ausserordentlich grossen Zahl der inzwischen gefundenen orientierten Aufwachslungen auf Trägergittern der verschiedensten Art.

Im Zuge der obenerwähnten allgemeinen Untersuchungen über orientierte Verwachslungen von Kristallen organischer Verbindungen¹ wurde das Orientierung vermögen von Spaltflächen von typischen Schichtgittern der erwähnten Art nunmehr näher geprüft. Dabei liessen sich auf der Spaltfläche von Talk ohne weiteres orientierte Aufwachslungen von Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol und besonders gut von Anthrachinon (Abb. 1) durch Aufdampfen nach dem Verfahren von BRANDSTÄTTER² bei einer Heiztischtemperatur von etwa 165–180° erhalten. Die drei Stoffe scheiden sich auf (001)-Talk in Form von Nadeln ab, und zwar in den aus Abbildung 1 ersichtlichen 3 Stellungen, entsprechend der Symmetrie der Unterlage. Eine der Nadelrichtungen liegt in der optischen Achsenebene, das heisst also // b - Talk. Damit entsprechen diese 3 Aufwachslungen

¹ L. M. FRANKENHEIM, Pogg. Ann. 37, 516 (1836).

² M. L. ROYER, Bull. Soc. fr. Min. 51, 74 (1928).

³ L. ROYER, C. r. Acad. Sci. 196, 552 (1933).

⁴ J. WILLEMS, Naturwissenschaften 31, 232 (1943).

¹ J. WILLEMS, vgl. Z. Elektrochem. 56, 345 (1952).

² M. BRANDSTÄTTER, Microchimica 33, 184 (1947).

der obenerwähnten Aufwachsung von Bernsteinsäure, die sich ebenfalls in Form von Nadeln in diesen 3 Stellungen auf (001)-Talk orientiert.

Bemerkenswert gute Orientierungen erhält man auch durch Aufdampfen von NH_4J auf (001)-Talk. Die dünnen aufgewachsenen Kristallite des NH_4J zeigen be-

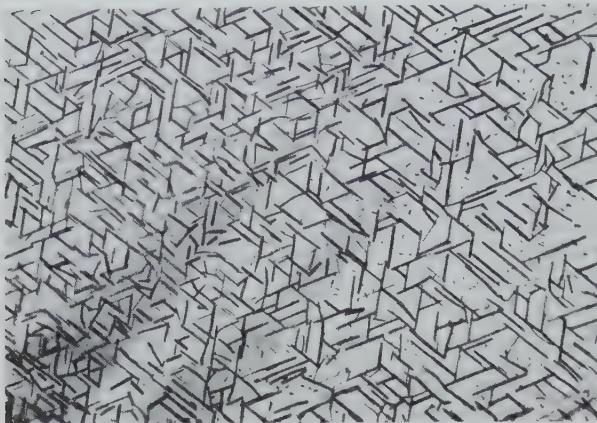


Abb. 1. Orientierte Aufwachsung von Anthrachinon auf (001) von Talk.

merkenswerterweise im Gegensatz zu den dreieckigen, mit (//) auf Glimmer aufgewachsenen Kristalliten des NH_4J ausgesprochenen viereckigen Umriss (Abb. 2). Jeweils eine Seite der Vierecke liegt in der optischen Achsenebene, das heisst also // b - Talk.

Es bleibt noch zu prüfen, ob diese Aufwachsung der neuerdings von DEICHA¹ gefundenen Aufwachsung von KCl mit (001) auf (001) Glimmer entspricht.



Abb. 2. Orientierte Aufwachsung von NH_4J auf (001) von Talk.

Weitere Versuche zeigten, dass auch auf der Basis (0001) des Kadmiumjodids, die ebenfalls nur schwache van-der-Walssche Kräfte nach aussen aufweist, leicht

orientierte Aufwachsungen von Anthrachinon (Abb. 3) und Pentachlorphenol durch Aufdampfen zu erhalten sind. Die nadelförmigen Kristallite der beiden Verbindungen liegen in drei Stellungen mit der Nadelachse // den Kanten der durch Kristallisation aus Wasser erhaltenen sechsseitigen Plättchen des Kadmiumjodids.

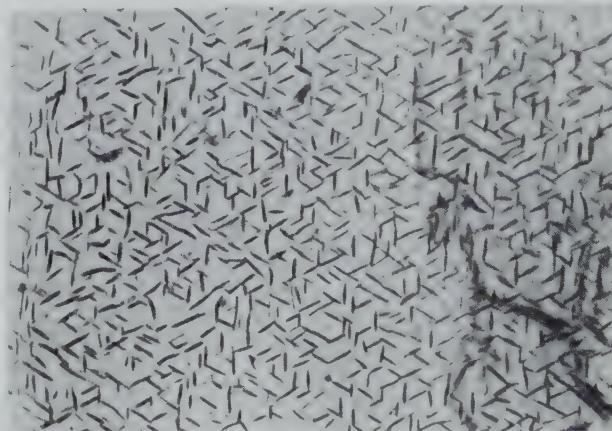


Abb. 3. Orientierte Aufwachsung von Anthrachinon auf (0001) von Kadmiumjodid.

Die aufgewachsenen Kristallite des Anthrachinons und des Ammoniumjodids lassen sich leicht bis zu einer Grösse züchten, die eine Vermessung mit dem Mikroskopgoniometer erlaubt. Messungen zur weiteren Bestimmung der Verwachsungsgesetze sind in Aussicht genommen.

J. WILLEMS

Krefeld, den 1. Februar 1953.

Summary

Oriented overgrowths of crystals of organic compounds on cleavage layers of talc and cadmium iodide and of NH_4J on talc are described. These oriented overgrowths are remarkable in view of the fact that the VAN DER WAALS forces between the layers of these substrate crystal lattices are only weak. The crystals of NH_4J oriented on talc have a square contour in contrast to the triangular crystals of NH_4J oriented on mica.

Purification of Potato Phosphorylase

In 1943 CORI¹ succeeded in crystallizing phosphorylase from rabbit muscle. HANES, GREEN and STUMPF, GILBERT and others² attempted the purification of plant phosphorylase particularly that of the potato. This communication reports the purification and some properties of potato phosphorylase.

¹ A. A. GREEN and G. T. CORI, *J. Biol. Chem.* **151**, 21, (1943).

² C. S. HANES, *Proc. Roy. Soc. London [B]* **129**, 174 (1940). – D. E. GREEN and P. K. STUMPF, *J. Biol. Chem.* **142**, 355 (1942). – C. WEILBULL and A. TISELIUS, *Ark. Kemi, Min. Geol. [A]* **19**, 1 (1945). – K. H. MEYER and C. DE TRAZ, *Helv. chim. Acta* **27**, 840 (1944). – G. A. GILBERT and A. D. PATRICK, *Biochem. J.* **51**, 186 (1952). (In a personal communication Dr. GILBERT had informed us that he has also isolated potato phosphorylase.)

¹ G. A. DEICHA, *Nature* **1949**, S. 68.

10 kg of potatoes ("Bintje"-type, July crop) are peeled, cut into slices, dipped for 30 min into a 5% solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ and drained; the slices are then chopped up and the pulp is pressed out at 400 kg/cm². The crude extract obtained is precipitated by SAS¹ (0.66)² at pH 6.8 and the redissolved precipitate is submitted to two fractionations by SAS¹ (0.33-0.62)³ and (0.40-0.62)⁴. The solution is then twice fractionated by SAS¹ in the presence of 100 mg/cm³ NaCl ("Mixed Salt Precipitation")⁵ at pH 6.8 and 7.5, which increases the purity 35 times⁶. This product is chromatographed⁶ by a 17% solution of ammonium sulphate containing 0.006% of BRIJ⁶ in a column filled with dry, fat-free maize starch. ("Precipitation-Chromatography"). A final precipitation by SAS¹ yields a phosphorylase solution from which a crystallized product can be obtained in the presence of ammonium sulphate at pH 6.0-6.8. The purity of the phosphorylase in this solution is 300 times greater than in the crude extract⁴. 35 mg of pure potato phosphorylase is obtained from 10 kg of potatoes amounting to a total yield of approx. 5%.

The purified phosphorylase reveals only one component in electrophoresis between the pH 6.2 and 8.6. It is totally free of maltase and shows no phosphatase activity with glucose-1-phosphate or with α - or β -glycerophosphate.

It is, however, often contaminated with traces of α -amylase (less than 0.1% by weight). Attempts to destroy the α -amylase selectively by Cu, Ag, Zn, Hg and Mo⁷ did not succeed without simultaneous destruction of the phosphorylase.

Phloridzine does not inhibit the pure enzyme, but inhibits crude phosphorylase. This particular behaviour of impure solutions is due to the presence of a β -glucosidase which splits phloridzine into glucose and phloretine, the latter acting as a powerful inhibitor. The reaction of a series of polyphenols on phosphorylase was studied⁸.

Glucose inhibits phosphorylase. The inhibition is of the competitive type towards glucose-1-phosphate, but of the non-competitive type versus the polysaccharide acting as a "starter". This suggests that the enzyme has at least two distinct active centers reacting independently with either of the substrates. This is confirmed by the fact that the Michaelis-Constant of the enzyme for each of the substrates is independent of the concentration of the remaining substances⁹.

Unlike muscle phosphorylase, potato phosphorylase has practically no affinity towards muscle or oyster glycogene. However, the enzyme may use these glycogens as starters in the presence of traces of starch-type polysaccharides as amylose or amylopectine, waxy-maize, soluble starches as Zulkowsky, Noredux, etc. In its native state, potato phosphorylase seems to be reversibly bound to a polysaccharide, which makes it possible to use glycogene as a starter.

¹ SAS = saturated solution of ammonium sulphate.

² The numbers in brackets indicate the degree of saturation in ammonium sulphate of the solutions.

³ ED. H. FISCHER, to be published.

⁴ The purifications are calculated on the activity/nitrogen basis of the crude extract.

⁵ ED. H. FISCHER, R. MENZI, and H. M. HILPERT, to be published.

⁶ Brij: polyethylene-glycole-ether (from: Atlas-Powder Co. Willmington, Del. U.S.A.).

⁷ K. BAILY, GWEN J. THOMAS, and W. J. WHEALAN, Biochem. Soc. (Communications).

⁸ ED. H. FISCHER, H. M. HILPERT, and O. DUPONT, to be published.

⁹ ED. H. FISCHER and O. DUPONT, to be published.

In conclusion, potato phosphorylase differs from muscle phosphorylase mainly because, in its pure state, it is not inhibited by phloridzine and shows practically no affinity towards glycogen. Furthermore it may not require the presence of any prosthetic group as AMP¹ or FAD² to display full activity.

ED. H. FISCHER and H. M. HILPERT

Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève, le 10 février 1953.

Résumé

La phosphorylase de pommes de terre a été purifiée par deux fractionnements au sulfate d'ammonium, deux fractionnements au sulfate d'ammonium en présence de NaCl et une chromatographie sur colonne d'amidon. On a obtenu ainsi un enrichissement de 300 fois par rapport à l'extrait brut.

Le produit purifié ne montre qu'une seule composante à l'électrophorèse; il est dépourvu de maltase et de phosphatase, par contre il est souvent contaminé par des traces d' α -amylase. L'inhibition de l'enzyme par le glucose est du type compétitif. La phosphorylase de pommes de terre se distingue de la phosphorylase de muscle principalement par le fait qu'à l'état pur, elle n'est pas inhibée par la phloridzine et qu'elle possède une affinité pratiquement nulle vis-à-vis du glycogène.

¹ G. T. CORI and A. A. GREEN, J. Biol. Chem. 151, 31 (1943).

² J. B. SUMNER, T. C. CHOU, and A. T. BEVER, Arch. Biochem. 26, 1 (1950).

Etude de la chaleur évoluée dans l'extension et la détente du caoutchouc

Lorsqu'on étire rapidement un échantillon de caoutchouc vulcanisé, on constate une élévation de sa température; la détente, en revanche, produit un refroidissement. Cet effet thermique accompagnant la déformation du caoutchouc (appelé quelquefois effet GOUGH-JOULE) a suscité de nombreux travaux¹.

Plusieurs auteurs ont remarqué que si l'on suit cette évolution de température au moyen d'un couple thermoelectrique, on constate que l'élévation de température lors de l'extension est plus petite que l'abaissement de température qui suit la détente. BOISSONNAS², dans une courte note, a montré que ce paradoxe s'explique probablement par le fait que de la chaleur se dégage longtemps après l'extension, alors que la détente s'accompagne d'un phénomène thermique plus rapide.

Nous avons repris ces dernières recherches en appliquant la correction calorimétrique de KING et GROVER³, ce qui permet de suivre le dégagement de la chaleur d'extension pendant une dizaine de minutes. On vérifie alors que le cycle thermodynamique extension-détente est bien un cycle fermé: la somme des chaleurs évoluées égale la somme des travaux d'extension et de détente.

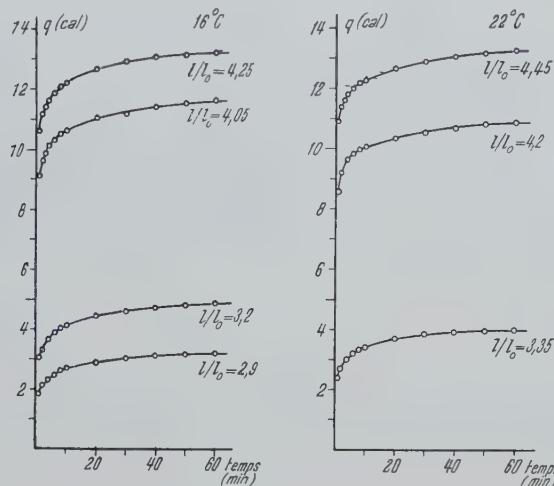
Au delà de 10 min, la correction n'étant pas suffisamment précise, nous avons eu recours au procédé suivant:

¹ Une documentation étendue se trouve dans l'ouvrage de L. R. G. TRELOAR, *The Physics of Rubber Elasticity* (Clarendon Press, Oxford 1949), p. 35-39.

² CHARLES-G. BOISSONNAS, Extrait des Actes de la Soc. Helv. des Sci. nat. Sion 1942, 99, N° 5.

³ A. KING et H. GROVER, J. Appl. Phys. 12, 557 (1951).

L'échantillon a été maintenu au même allongement, pendant des durées différentes, puis chaque fois détendu, ce qui permet d'obtenir les valeurs de la chaleur évoluée en détente en fonction de la durée d'extension. Ces valeurs sont déterminées avec précision puisque le phénomène thermique est rapide. Le cycle thermodynamique étant fermé, la chaleur absorbée en détente, corrigée de la différence des travaux d'extension et de détente, donne la chaleur dégagée à l'extension pour une même durée. La figure donne quelques courbes obtenues ainsi. Le dégagement de chaleur se comporte de la même manière que la double réfraction étudiée par THIESSEN et WITTSTADT¹.



Chaleur dégagée à l'extension, en fonction du temps, pour divers rapports d'allongement. Températures de 16° et 22°C.

La quantité de chaleur dégagée lors de l'extension dépend non seulement du rapport d'extension, mais aussi de la température initiale. Elle est d'autant plus grande que la température de départ est plus basse. Ceci pourrait s'interpréter par un nombre de «germes de cristallisation» d'autant plus grand que la température est plus basse.

Nous avons constaté que, mises à part les dix premières minutes consécutives à l'extension, où le dégagement de chaleur est plus rapide, la vitesse de dégagement de la chaleur d'extension, correction faite du travail (c'est-à-dire la vitesse de cristallisation), est exponentielle :

$$\frac{q}{q_0} = 1 - e^{-kt}$$

(q = chaleur dégagée au temps t , q_0 = chaleur dégagée après un temps infini).

Par exemple, pour un allongement de $l/l_0 = 4,25$, à la température de la salle de 16°C, nous obtenons les valeurs suivantes, si $k = 0,017$, en partant de la valeur de q au temps 10 min.

La forme de cette relation est de plus vérifiée par le fait que la constante k est indépendante du rapport d'allongement. On peut ainsi déterminer la période (durée de demi-réaction) de la cristallisation, de l'ordre de $t_{1/2} = 20$ min.

L'examen des résultats de THIESSEN et WITTSTADT conduit à une période de 21 min, pour une température

Temps en minutes	q cal. calculé	q cal. expérimental
10	12,17	12,17
20	12,54	12,62
30	12,86	12,87
40	13,02	13,02
50	13,06	13,07
60	13,14	13,12

de 20°C qui est celle de nos expériences. Trois échantillons de caoutchouc nous ont donnée la même valeur de k , qui semble varier peu avec la température.

J.-P. EHRBAR

Laboratoire de chimie-physique, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel (Suisse), le 18 décembre 1952.

Summary

The heat produced by strain on a sample of vulcanized rubber is freed with exponential speed, the constant k of which not depends on strain. A period of crystallization (half-reaction time) amounting to about 20 min may be thus defined at room temperature.

The Biogenesis of Colchicine

Because of the apparent lack of structural relationship between colchicine and the various classes of alkaloids in general, the mechanism of its biogenesis in the plant has remained obscure. In an attempt to unravel such a mechanism ROBINSON¹ favored the view that colchicine may not be related to the phenylethyl amines and proposed a "C₆-C₆-C₃" condensation followed by ring enlargement of the third ring (through the incorporation of formaldehyde) as a possible pathway of biogenesis. On this basis, it was suggested that colchicine may belong to the anthocyanins rather than to the alkaloids in the biogenetical sense. However, that colchicine may be derived from the phenylalanines is not inconceivable, and it is the purpose of this communication to present a plausible biogenetical mechanism involving as intermediates, phenylalanine derivatives exclusively.

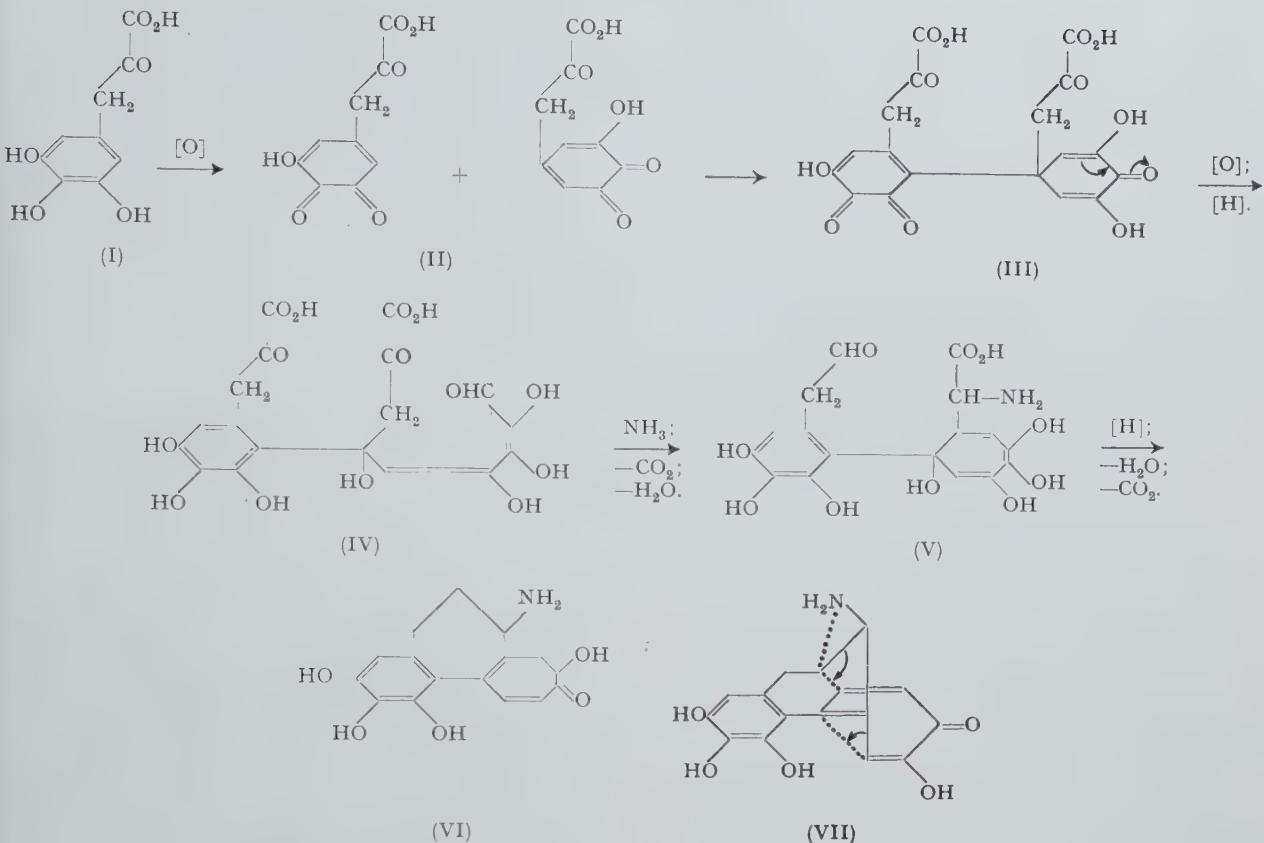
As shown in the sequel, the first step in the biogenesis of colchicine would involve oxidation of two molecules of trihydroxyphenylpyruvic acid (I) to the corresponding o-quinones (II) followed by "ortho-para" coupling, as indicated, to yield the key intermediate (III). Such an oxidation and coupling of a pyrogallol type of compound is not without precedent and finds a basis in the elegant work of CRITCHLOW, HAWORTH, and PAUSON² on the structure and mechanism of formation of puruogallin.

The extreme ease with which pyrogallol or gallic acid undergo oxidation and coupling adduces acceptable evidence for the formation of intermediate (III). However, diverging somewhat from the mechanism of formation of puruogallin, the subsequent step in the biogenesis of colchicine would involve oxidative cleavage

¹ R. ROBINSON, *Nature* 166, 930 (1950).

² A. CRITCHLOW, R. D. HAWORTH, and P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.* 1951, 1318.

¹ P. A. THIESSEN et W. WITTSTADT, *Z. physik. Chem. [B]* 41, 33 (1938); *Rubber Chem. Technol.* 12, 736 (1939).



of the eventual ring C to yield the seco-compound (IV). It is not unreasonable to assume that oxidation of (III) would split the ring at the site of the quaternary carbon to give (IV) because of the resonance induced electron deficiency at this site as is indicated by the arrows. The subsequent steps leading to (V) and finally colchicine (VI) are self-explaining and do not require any special hypothesis. Although direct ring enlargement of (III) to give (V) cannot be excluded, little or no chemical evidence can be adduced in its favor. Therefore, it would appear on chemical and biochemical grounds that colchicine may be formed from hydroxylated phenylalanines and for this reason, its classification as an alkaloid belonging to the phenylethyl amine group of alkaloids would be a logical conclusion.

It is worthy of note that a structural relationship can be derived between morphine and colchicine. When the latter is written as in (VII) the relationship becomes striking. However, the biogenetical significance of this fact is not evident.

Experiments to test the validity of this mechanism of biogenesis are being attempted.

B. BELLEAU

Departement of Chemistry, Case Institute of Technology,
Cleveland 6, Ohio, September 30, 1952.

Résumé

Exposé d'une nouvelle hypothèse sur l'origine biochimique de la colchicine dans la plante. Il est supposé que l'acide trihydroxyphénylpyruvique agit comme précurseur de cet alcaloïde en subissant les transformations décrites par les formules (I) à (VI).

On constate une analogie entre ce mécanisme biogénétique et l'origine chimique de la purpurogalline de

même qu'une ressemblance structurale entre la morphine et la colchicine. Le classement de la colchicine au nombre des alcaloïdes de la famille des phényléthylamines serait ainsi justifié.

Acylchlorides of Amino Acids and Peptides as Monomers for the Preparation of Polymeric Polypeptides. I. Syntheses of Poly- β -Alanine, Poly-DL-Alanine, Poly-L-Leucine and Poly-Glycyl-DL-Leucine

A method for the preparation of acylchlorides of amino acids and peptides was described by FISCHER¹. It consists in the action of phosphorus pentachloride on the suspension of the latter in freshly distilled acetylchloride under special conditions; they are obtained in the form of their hydrochlorides.

We have found that these acylchlorides undergo poly-condensation and can be used advantageously as monomers in the controlled preparation of polymeric polypeptides. The procedure is indicated in the following scheme.

Polymerisation is carried out either by heating the acylchloride in high vacuo at elevated temperatures or by dissolving it in dimethylformamide containing trimethylamine, which latter eliminates hydrogen chloride from the monomer in the course of the reaction. The polymers thus produced are hydrochlorides of the respective polypeptides.

This procedure can also be applied in cases where the widely used polymerisation through N-carboxy anhy-

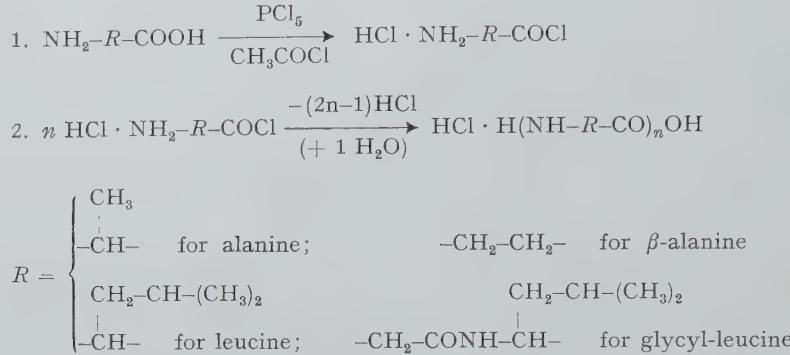
¹ E. FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 38, 605, 2914 (1905).

drides of α -amino acids (LEUCHS anhydrides) is not applicable (e.g., β -amino acids and peptides).

Until now we have prepared by this method the following polymers: poly- β -alanine, poly- D,L - α -alanine, poly-L-leucine and poly-(glycyl- D,L -leucine). Experiments on its extension to other amino acids and derivatives are going on in this laboratory.

to endgroup determinations, were obtained. It was very soluble in water and gave a strongly red biuret reaction.

Poly-L-leucine hydrochloride, prepared by heating L-leucylchloride hydrochloride in high vacuo, was insoluble in water as well as in dilute acids and slightly soluble in alkali. A positive biuret reaction was, therefore, only obtained on prolonged standing. On boiling



In the following, as a typical example to illustrate the procedure involved, particulars on the preparation of poly- β -alanine are given.

β -Alanine which had been reprecipitated from its aqueous solution by ethanol, dried at 110°C and driven through a fine hair sieve, was suspended in about ten times its weight of freshly distilled acetylchloride and shaken on a shaking machine with finely ground phosphorus pentachloride. In this special case the reaction had to be continued for about nineteen hours, with several additions of fresh phosphorus pentachloride, until the resulting material gave the required chlorine values. (In other instances only a few hours were sufficient for the completion of the reaction). β -Alanylchloride hydrochloride thus obtained was filtered under careful exclusion of moisture, washed with acetylchloride and petrol ether and dried in a vacuum desiccator over phosphorus pentaoxide.

(a) *Polymerisation in high vacuo.* β -Alanylchloride hydrochloride was introduced into the reaction vessel of a high vacuum still and heated in high vacuo at 135° until gas evolution ceased (about 2 h). The resulting yellowish polymer was hygroscopic and gave positive biuret and ninhydrin reactions. It was purified by dissolving in water and reprecipitating with absolute ethanol. End-group determinations of amino nitrogen on the one hand and chlorine on the other proved it to have an average degree of polymerisation of 10 units.

(b) *Polymerisation by means of trimethylamine.* The monomer was dissolved in dry dimethylformamide containing trimethylamine and kept in a glass-stoppered bottle, at room temperature, for five days. A precipitate consisting of trimethylamine hydrochloride and the polymer accumulated gradually. It was separated by filtration, dissolved in a small quantity of water, and the polymer reprecipitated by addition of absolute ethanol. The polymer preparation thus obtained had an average chain length of 14 units and behaved like the one prepared by thermal polymerisation.—

Poly- D,L - α -alanine hydrochloride, produced by thermal polycondensation of D,L -alanylchloride hydrochloride, was composed of 18 units on the average and by careful fractionation polymers up to 32 units, according

with an aqueous solution of ninhydrin, merely the particles of the substance acquired a blue colour. This polymer had an average chain length of 20 units. By polymerisation with trimethylamine polymers with an average chain length of ten were produced.

Poly-(glycyl- D,L -leucine), obtained by heating glycyl- D,L -leucylchloride hydrochloride in high vacuo, was only slightly soluble in water, but readily soluble in dilute alkali and glacial acetic acid. It gave positive biuret and ninhydrin reactions and end-group determinations showed it to consist of four units of the dipeptide.

There seems to be no doubt that the average chain length of polymeric preparations described here is in no way due to inherent limitations of the method and that it will be possible to obtain products of higher chain length by varying the experimental conditions.

Details of the procedure and results will be given elsewhere¹.

M. FRANKEL, Y. LIWSCHITZ, and A. ZILKHA

Department of Organic Chemistry, The Hebrew University, Jerusalem, December 25, 1952.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, dass die Chlorhydrate der Azylchloride von Aminosäuren und Peptiden der Polykondensation unterworfen werden können und hierbei polymere Polypeptide liefern. Die beschriebene Methode ist auch in den Fällen anwendbar, in denen die Polymerisation, basiert auf den N-Carboxyanhydriden von Aminosäuren nach LEUCHS, nicht möglich ist, wie bei β -Aminosäuren oder bei Peptiden. Als Beispiele für die ausgeführte Polykondensation werden Poly- β -Alanin (mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad $n = 14$), Poly- D,L -Alanin ($n = 32$), Poly-L-Leucin ($n = 20$) und Poly-(Glycyl- D,L -Leucin) ($n = 4$) angeführt.

¹ Cf. also thesis submitted to the Senate of the Hebrew University in partial fulfilment of the requirements for the Ph. D. degree by Y. LIWSCHITZ (November, 1952).

Über die submikroskopische Struktur der zellulösen Elementarfibrillen

Die zellulösen Mikrofibrillen von 250 bis 400 Å Durchmesser können durch Ultraschall¹ in feinere, nur 100 Å breite Stränge zerlegt werden². Diese sollen als Elementarfibrillen bezeichnet werden, denn ihr Durchmesser ist unabhängig davon, ob man die in Zellwänden, Bakterienzellulose³, Tunikatenzellulose⁴ oder Kunstseide entdeckten Mikrofibrillen weiter aufspaltet. RIBI² ist daher der Ansicht, dass diese feinsten Fibrillen mit den kristallinen Mizellarsträngen der Zellulose identisch seien.

Es liegt indessen eine Diskrepanz vor, indem die röntgenometrische Dickenmessung nur 60 Å dicke Kristallite findet⁵, während die elektronenmikroskopische Messung im Mittel 75 Å⁶ oder gar 100 Å² liefert. Dieser Unterschied kann so gedeutet werden, dass die isolierten Elementarfibrillen nicht über ihren gesamten Querschnitt ideal kristallisiert sind, sondern nur in ihrem Zentrum ein homogenes Kettengitter besitzen, das in den peripheren Randpartien in einen unvollkommen geordneten Zustand übergeht.

Bei einem Verhältnis des elektronenmikroskopischen zum röntgenometrischen Durchmesser von 10:8 würde sich unter der Annahme runder Stränge ein Verhältnis von 64% kristalliner zu 36% «amorpher» (besser parakristalliner) Zellulose ergeben, also Werte, wie sie von HERMANS und WEIDINGER⁷ experimentell festgestellt worden sind.

Die Verlegung der «amorphen» Zellulose in die Elementarfibrillen würde erklären, warum die Zellulose im Elektronenmikroskop nie teilweise als amorphe Masse, sondern ausschliesslich in Form von Elementarfibrillen erscheint. Ferner erlaubt eine periphere Auflockerung, die ausserordentliche Biegsamkeit der Zellulosefibrillen zu deuten.

MÜHLETHALER⁸ hat in Kreisen aufgetrocknete Mikrofibrillen mit Biegungsradien von 0,7 μ abgebildet. Bei einer Dicke der Elementarfibrillen von 100 Å ergibt dies einen Längenunterschied der konkaven und konvexen Fibrillenseite von 0,7 %. Da indessen Zellulosefasern mit optimaler Fasertextur bereits bei 1–2 % Dehnung zerreißen⁹, und da ferner nachgewiesen ist, dass nur etwa 6% dieser Bruchdehnung elastischer Natur ist, erscheint es unmöglich, dass die Elementarfibrillen ideal kristallisiert sind, denn sonst müssten sie sich wie starre Nadeln verhalten, etwa wie beim Asbest, und nicht wie flexible Fäden. Nur die Gegenwart sogenannter «amorpher» Zellulose in den Elementarfibrillen erlaubt, deren Biegsamkeit zu verstehen.

Die Annahme einer parakristallinen Strangrinde mit plastischer und einer ideal kristallinen Strangkerns mit elastischer Dehnbarkeit kommt den Beobachtungssachen entgegen. Die Elastizität der Elementarfibrillen ist freilich so gering, dass vermutlich das ideale Ketten-

gitter im Strangkern ausserdem periodisch durch Lokerstellen unterteilt ist¹. Es wäre denkbar, dass eine eventuelle Periodizität des Kerns durch den Mantel von parakristalliner Zellulose maskiert wird, denn im Elektronenmikroskop erscheinen die Elementarfibrillen stets glatt und ungegliedert².

Bei hydrolytischem oder oxydativem Abbau der Zellulose wird zuerst der parakristalline Fibrillenmantel zerstört. Tatsächlich erscheinen die Bruchstücke der Elementarfibrillen so behandelter Zellulose im Elektronenmikroskop schmäler und steifer (PATEL³).

Die Elementarfibrillen mit ihrer parakristallinen Oberflächenschicht haben ihre Wachstumsfähigkeit nicht völlig eingebüsst. Es können sich mehrere von ihnen miteinander gesetzmässig verbünden⁴ oder zu Mikrofibrillen mit grösserem Querschnitt zusammenlagern, die dann durch Ultraschall wieder in die ursprünglichen Elementarfibrillen zerlegbar sind.

Der allmähliche Übergang von gut kristallisierter zu schlecht kristallisierter Zellulose in den peripheren amikroskopischen Schichten der Elementarfibrillen findet sein Analogon in der Dichteabnahme der mikroskopischen Schichten der Stärkekörner von innen nach aussen⁵. Jene optisch feststellbare Dichteabnahme ist als Verarmungserscheinung gedeutet worden, indem gegen das Ende des Wachstums einer Schicht zufolge des Glukoseverbrauches das Baumaterial spärlicher wird, so dass ein lockeres Molekulargerüst aufgebaut wird. Erst wenn wieder genügend Glukose herbeigeschafft worden ist, erfolgt die Anlagerung einer neuen Schicht.

Etwas Ähnliches muss sich abspielen, wenn die Zelluloseelementarfibrillen im Schosse des Zytosplasmas kristallisieren. Eine weniger dicht struierte Aussenschicht kann aber ausser durch Verarmung auch durch ausgeschiedenes Wasser mitbedingt sein. Bei der Einordnung von Glukosemolekülen ins Zelluloseketten-Gitter werden je 1–4-Bindung ein Molekül Konstitutionswasser und bei der Bildung der Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholgruppen benachbarter Ketten beträchtliche Mengen Hydratationswasser frei. In der unmittelbaren Umgebung des kristallinen Kerns der Elementarfibrillen wird daher der Zustrom weiterer Glukosemoleküle durch die entgegengesetzte Diffusionsrichtung des frei gewordenen Wassers erschwert. Man kann sich leicht vorstellen, dass ein Teil dieses Wassers beim weiteren Wachstum der Elementarfibrillen in ihren peripheren Schichten okkludiert wird, wodurch die Bildung von Wasserstoffbindungen zwischen benachbarten Kettenmolekülen eine Beeinträchtigung erfährt.

A. FREY-WYSSLING

Institut für allgemeine Botanik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, den 26. Januar 1953.

Summary

There is a difference of the diameter of elementary fibrils in cellulose measured with the electron microscope or determined by X-ray analysis. This is explained by the assumption that the elementary fibrils have a well crystallized interior covered by a paracrystalline peripheral layer.

¹ K. WUHRMANN, A. HEUBERGER und K. MÜHLETHALER, Exper. 2, 105 (1946).

² E. RIBI, Nature 168, 1082 (1951).

³ A. FREY-WYSSLING und K. MÜHLETHALER, J. Polymer Sci. 1, 172 (1946).

⁴ A. FREY-WYSSLING und R. FREY, Protoplasma 39, 656 (1950).

⁵ J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. 69, 271 (1928).

⁶ B. G. RÅNBY und E. RIBI, Exper. 6, 12 (1950).

⁷ P. H. HERMANS und A. WEIDINGER, J. Polymer Sci. 4, 135 (1949).

⁸ K. MÜHLETHALER, Biochim. Biophys. Acta 3, 527 (1949).

⁹ A. FREY-WYSSLING, *Deformation and Flow in Biological Systems* (North Holland Publ. Co., Amsterdam 1952), S. 208.

¹ A. FREY-WYSSLING, Makromol. Chem. 6, 7 (1951).

² A. FREY-WYSSLING und K. MÜHLETHALER, Fortschr. Chem. org. Naturst. 8, 1 (1951).

³ G. M. PATEL, Makromol. Chem. 7, 12 (1951).

⁴ A. FREY-WYSSLING, Holz (Berlin) 9, 333 (1951).

⁵ A. FREY-WYSSLING, Protoplasma 25, 261 (1936).

Les acides nucléiques des œufs de grenouille fécondés par des spermatozoïdes irradiés ou traités par une chloréthylamine (nitrogen mustard)

Comme l'ont montré SKOWRON et JORDAN¹, un traitement préalable des spermatozoïdes de grenouille par la méthyl-bis- β -chloréthylamine (nitrogen mustard) exerce un effet létal prononcé sur le développement ultérieur des œufs fécondés. La grande majorité de ceux-ci ne dépasse pas le stade blastula ou jeune gastrula et quelques embryons seulement forment une plaque médullaire ou un tube neural rudimentaires avant de se cytolysent. Cette létalité, qui rappelle les phénomènes longuement étudiés par BALTZER² et par nous-même³ dans le cas des hybrides interspécifiques entre amphibiens, ne s'accompagnerait d'aucune anomalie chromosomiale suivant les auteurs polonais; ils en ont conclu que la lésion primaire du spermatozoïde serait essentiellement cytoplasmique.

C'est tout autrement que se comportent les œufs de *Rana fusca* qui ont été fécondés par des spermatozoïdes irradiés aux U.V.: comme DALCQ⁴ l'a bien établi, une telle expérience conduit à l'apparition d'un «syndrome haploïde» typique où la létalité ne se manifeste que de façon tardive: la chromatine paternelle irradiée est d'ailleurs totalement éliminée pendant la segmentation.

En raison des effets mutagènes (AUERBACH⁵) et cytologiques (DARLINGTON et KOLLER)⁶ bien connus des chloréthylamines, il paraissait *a priori* peu vraisemblable que les embryons létaux obtenus par SKOWRON et JORDAN¹ soient réellement exempts de toute lésion chromosomiale. Cependant, un examen cytologique des embryons létaux obtenus après fécondation par des spermatozoïdes traités à la méthyl-bis- β -chloréthylamine ne nous avait montré⁷ que des anomalies discrètes ou banales (dégénérescence pycnotique des mitoses). Nous avions surtout noté que ces embryons, qui avaient été fixés au moment où leur développement s'était complètement arrêté, ne possédaient généralement qu'un seul nucléole peu colorable par noyau, tout comme les larves haploïdes.

C'est afin d'éclaircir cette situation paradoxale que nous avons repris l'examen stade par stade des deux types d'embryons. Ceux-ci étaient fixés au ZENKER et colorés alternativement au FEULGEN et au mélange d'UNNA, afin de donner des indications sur le comportement des acides nucléiques. Toutes les expériences ont été faites sur une seule espèce, *Rana fusca*. L'irradiation des spermatozoïdes, d'une durée de 2 ou de 5 min, se faisait au moyen d'une lampe Mineralight, émettant 85% de son énergie à 2537 Å; le traitement des spermatozoïdes par la méthyl-bis- β -chloréthylamine à 0,001% durait de 10 à 15 min. Toutes les expériences ont donné les résultats prévus quant au type de développement obtenu (syndrome haploïde dans le premier cas, létalité dans le second).

Des expériences de contrôle, consistant à placer des morulas témoins dans de la méthyl-bis- β -chloréthylamine à 0,001% de façon continue, ont montré que le développement se poursuit normalement jusqu'à un

stade avancé, postérieur à l'éclosion. A ce moment, certains embryons commencent à présenter des pycnoses disséminées dans le système nerveux et dans l'œil; ce résultat se rapproche de ceux que viennent de faire connaître NIEUWKOOP et LEHMANN¹ dans le cas des œufs de triton traités par le même toxique, mais à des concentrations plus élevées et pendant des temps plus courts.

Nos observations, dans le cas des œufs fécondés par des spermatozoïdes irradiés, ne font que confirmer les résultats de DALCQ et SIMON²: les images d'élimination totale de la chromatine paternelle irradiée sont nombreuses au cours des premières mitoses de segmentation et elles disparaissent entièrement dans les morulas avancées et les jeunes blastulas où tous les noyaux sont déjà haploïdes.



En haut, hemicaryon normal faiblement coloré au FEULGEN; en bas, hemicaryon issu du spermatozoïde traité, intensément coloré au FEULGEN.

Il en va tout autrement lorsqu'on examine les œufs qui ont été fécondés par des spermatozoïdes intoxiqués par la méthyl-bis- β -chloréthylamine: les premières étapes du développement (amphimixie, début de la segmentation) sont sensiblement normales. Aux stades morula avancée ou jeune blastula, on voit apparaître dans tous les œufs une anomalie curieuse, qui frappe quelques cellules de la moitié animale: les noyaux des cellules normales sont, à ce moment, encore formés de deux hemicaryons accolés, pauvres en acide désoxyribonucléique et dépourvus de nucléoles. Dans les cellules atteintes, l'hemicaryon d'origine paternelle se distingue par une colorabilité au FEULGEN tout à fait excessive,

¹ S. SKOWRON et M. JORDAN, Bull. Acad. pol. Lett. Sci. Cl. Méd. 131 (1949).

² F. BALTZER, Rev. suisse Zool. 57 (suppl. I), 93 (1950).

³ J. BRACHET, Ann. Soc. roy. Zool. Belg. 75, 49 (1944).

⁴ A. DALCQ et S. SIMON, Arch. Biol. 42, 107 (1931).

⁵ C. AUERBACH, Cold Spring Harbor Symp. 16, 199 (1951).

⁶ C. D. DARLINGTON et P. C. KOLLER, Heredity 1, 187 (1947).

⁷ J. BRACHET, Exper. 7, 344 (1951).

¹ P. D. NIEUWKOOP et F. E. LEHMANN, Rev. suisse Zool. 59, 1 (1952).

² A. DALCQ et S. SIMON, Arch. Biol. 42, 107 (1931).

alors que son congénère, pauvre en acide désoxyribonucléique, se signale par la présence de nucléoles volumineux, bien colorables à la pyronine (figure). Tout se passe donc comme si l'hémicaryon issu du spermatozoïde traité par la chloréthylamine était le siège d'une synthèse massive et anormale d'acide désoxyribonucléique; cette synthèse ne s'effectuerait qu'au ralenti dans l'hémicaryon d'origine maternelle où on assiste au contraire à une hyperproduction d'acide ribonucléique. Le contraste entre les deux hémicaryons, qui sont étroitement accolés dans le même cytoplasme, est extrêmement frappant, tant au point de vue de l'aspect cytologique que de la composition chimique. Lorsque l'un de ces noyaux aberrants entre en mitose (celles-ci sont assez souvent tricentriques), la chromatine du noyau hyperchromatique ne se résout qu'imparfaitement en chromosomes: elle finit par être éliminée, en tout ou en partie¹.

On retrouve de nombreuses images de ce genre au début de la gastrulation, surtout dans la moitié végétative cette fois. Aux stades ultérieurs, on note surtout une inégalité très marquée de taille et de colorabilité au FEULGEN des noyaux, même lorsqu'ils sont adjacents; ils ne possèdent en général qu'un seul nucléole, mais les noyaux les plus volumineux peuvent en renfermer 3 ou 4. Au cours des mitoses, où le nombre exact des chromosomes ne peut être décompté avec certitude, on observe de nombreuses anomalies chromosomiales (ruptures, chromosomes «collants», évolution pycnotique). Certaines plaques équatoriales ne comptent qu'une dizaine de chromosomes, alors que d'autres sont à coup sûr polyploïdes. C'est évidemment à ce déséquilibre profond de la formule chromosomiale dans les divers noyaux (aneuploidie) qu'il faut attribuer la létalité, conformément aux observations antérieures de FANKHAUSER².

Nos résultats sont à rapprocher de ceux que BRIGGS³ a obtenus récemment en intoxiquant des spermatozoïdes de grenouille par le bleu de toluidine: des traitements courts provoquent la létalité, tandis que des actions prolongées conduisent à la production d'embryons haploïdes typiques. L'analyse cytologique des embryons obtenus par BRIGGS² montrera sans doute une grande similitude avec le matériel que nous avons étudié. Remarquons enfin que les anomalies cytologiques apparaissent à un stade plus précoce dans le cas des spermatozoïdes traités par l'U.V. que dans celui du sperme intoxiqué à la chloréthylamine: ce résultat est en harmonie avec les données de la génétique (effet différé des yperites azotées observé par AUERBACH⁴). J. BRACHET

Laboratoire de morphologie animale, Université libre de Bruxelles, le 5 janvier 1953.

Summary

Treatment of the sperm with U.V. radiation before the fertilization of the frog's egg leads to a typical haploid development, due to the early and complete elimination of the irradiated chromatin. On the other hand, if the sperms are treated with a nitrogen mustard, the development is quickly lethal: very unequal synthesis of DNA occurs in the two halves of some of the nuclei during late cleavage and early gastrulation; finally, embryos with highly unbalanced chromosomal sets (aneuploids) are obtained.

¹ Neus venons de retrouver exactement la même anomalie dans le cas de l'hybride létal *Bufo vulgaris* ♀ × *Rana fusca* ♂.

² G. FANKHAUSER, J. exper. Zool. 68, 1 (1934); Intern. Rev. Cytology 1, 165 (1952).

³ R. BRIGGS, J. gen. Physiol. 35, 761 (1952).

⁴ C. AUERBACH, Cold Spring Harbor Symp. 16, 199 (1951).

Zentralnervöse Steuerung bei Araneiden

(Untersuchungen am Spinnennetz)

Wir bezeichnen den Abstand der beiden äusseren Klebfäden eines Radnetzsektors mit a (Abb. 1) und die Länge des äussersten Klebfadenstückes in diesem Sektor mit b . Nach früheren Untersuchungen an *Zilla x-notata*¹ befestigt die Spinne den auf den äussersten folgenden Faden in einem solchen Abstand von jenem, dass das Verhältnis $a:b$ um einen angenähert konstanten Mittelwert streut. Dass Entsprechendes auch für die Kreuzspinne (*Aranea diadema*) gilt, zeigt Abbildung 2. Das Kollektiv umfasst kleinste Netze (von Jungspinnen) bis zu grösseren (adulte Tiere), insgesamt 66 Netze. Aus diesen wurden 1283 Sektoren zur Vermessung von a ausgewählt. Das Verfahren der Messungen, zu denen wir ausschliesslich Photographien benutzen, ist an zitiertener Stelle beschrieben. Neu ist, dass die Sektoren der oberen Quadranten, der beiden seitlichen und der unteren Quadranten getrennt behandelt wurden. In den genannten Quadranten wurden jeweils Reihen von 2 bis 10 Sektoren² berücksichtigt und für a und b die Mittelwerte berechnet. Abbildung 2 stellt die Beziehung dieser \bar{a} und \bar{b} für die zusammen 183 Sektorengruppen dar. Durch die Aufteilung nach Quadranten sollte nebenbei geprüft werden, ob die Lage im Raum (oben ×, unten ● oder seitlich ○) von Einfluss auf die Beziehung zwischen a und b ist; dies ist aber offensichtlich nicht nennenswert der Fall.

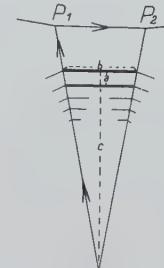


Abb. 1.

In Abbildung 3 ist das Kollektiv nach Klassen geordnet, und für jede derselben ist der Durchschnittswert von a angegeben (feinpunktierte Linie). Die dicke, gestrichelte Linie wurde durch Glättung jener mit Hilfe der gleitenden Durchschnitte konstruiert³. Sie ist angenähert eine Gerade.

Damit ist ein weiterer Fortschritt in der «Berechenbarkeit» des Radnetzes gewonnen. Sie beruht auf einer strengen Ordnung der zugrundeliegenden Bewegungsvorgänge. Dies dürfte sich schwerlich aus einer direkten Beziehung der Körperfdimensionen der Spinne und der Proportionen des ausführenden Bewegungsapparates zu den Ausmassen des Netzes ergeben. Denn aus der Verschiebung der Grössenbeziehung Spinne:Netzmaschung mit dem Wachstum muss – wenigstens für *Zilla* (s. Anmerkung 1) – geschlossen werden, dass die realisierten Netzproportionen bei einer grossen (alten) Spinne ein anderes Zusammenspiel der Teilbewegungen erfordern als bei einer kleinen (jungen). Das lässt einen zentralnervösen Ursprung der Proportionalität vermuten. In die gleiche Richtung deutet auch eine andere Tatsache.

¹ H. M. PETERS, Z. Naturforsch. 6b, 90 (1951).

² Über Bedingungen, die bei der Auswahl der Sektoren zur Vermeidung von Ungenauigkeiten beachtet werden müssen, vgl. die zitierte Arbeit. – In 2 Fällen kam ein einzelner Sektor eines Quadranten zur Vermessung.

³ H. GEBELEIN und H. J. HEITE, *Statistische Urteilsbildung* (Verlag Springer, Berlin 1951).

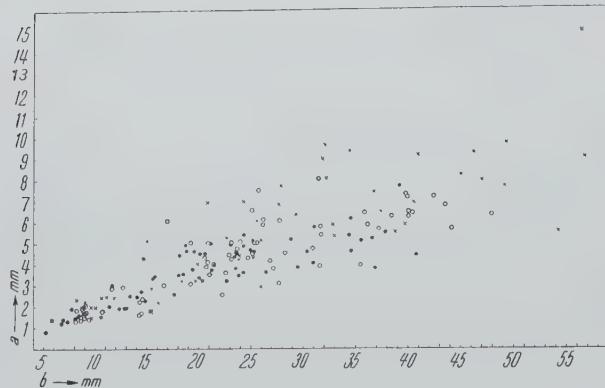


Abb. 2.

In Abbildung 1 bezeichnet c den Abstand des äusseren Klebfadens b vom Zentrum des Netzes. Der Quotient b/c ist ein Mass für die Winkelgrösse. Die für die Kreuzspinne schon früher¹ (aber noch nicht ganz befriedigendes Material) gefundene Beziehung

$$a:b \approx b:c$$

bestätigt sich an den neuen Messungen. Abbildung 4 stellt die Abhängigkeit von \bar{b} von \bar{c} für die gleichen Sektorengruppen wie in Abbildung 3 dar. Die Abbildung lehrt zunächst nur, dass die Winkelgrösse im ganzen um einen angenähert konstanten Mittelwert streut². Wie schon früher wiederholt nachgewiesen, sind die Winkel in den unteren Netzquadranten (\bullet) relativ klein, in den oberen (\times) gross, während die seitlichen (\circ) dazwischenliegen. Ordnet man das Material der Abbildung 4 nach

¹ Zusammengefasst bei H. M. PETERS, *Grundfragen der Tierpsychologie* (Verlag Enke, Stuttgart 1948).

² Die mannigfaltigen Bedingungen der Winkelgrösse im einzelnen Fall sind ausführlich diskutiert bei GERTRUD MAYER, Z. Tierpsych. (im Druck).

Klassen und trägt die Durchschnittswerte für b in Abbildung 3 ein, so kommt die b/c -Kurve (glatte dünne Linie) innerhalb gewisser Grenzen mit der a/b -Kurve zur Deckung (feinpunktierte Linie). Die Kurve der gleitenden Durchschnitte (dicke glatte Linie) läuft jener anderen angenähert parallel. In dieser Darstellung stehen die Masseinheiten für a und b einerseits und für b und c andererseits auf den beiden Koordinatenachsen im gleichen Verhältnis zueinander (siehe Beschriftung!).

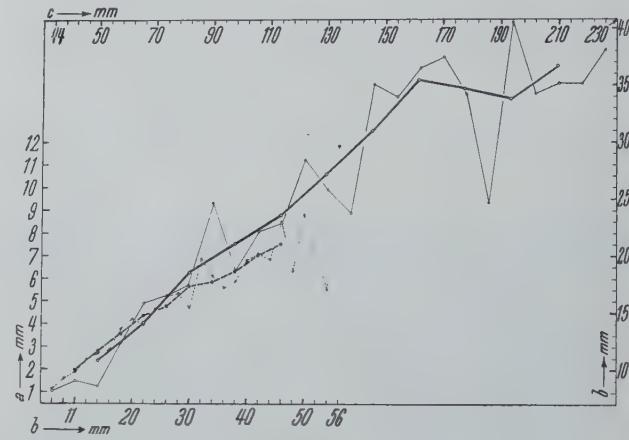


Abb. 3.

Ob es sich bei dieser Entsprechung zwischen Winkelgrösse und Netzmischung um eine Besonderheit nur der Kreuzspinne oder um den Ausdruck auch für andere Spinnen verbindlicher, allgemeiner Gesetzmässigkeiten handelt, kann naturgemäss nur durch vergleichende Untersuchung der Netze anderer Arten aufgeklärt werden. Auffällig ist, dass bei *Zilla x-notata* der Mittelwert $a/b = 0,279 \pm 0,11$ und von $b/c = 0,141 \pm 0,05$ (Anzahl der vermessenen Sektoren $n = 2377$). Der erste Quotient ist demnach in diesem Falle angenähert doppelt so gross als der zweite. Hier liegt also eine zwar von der Kreuz-

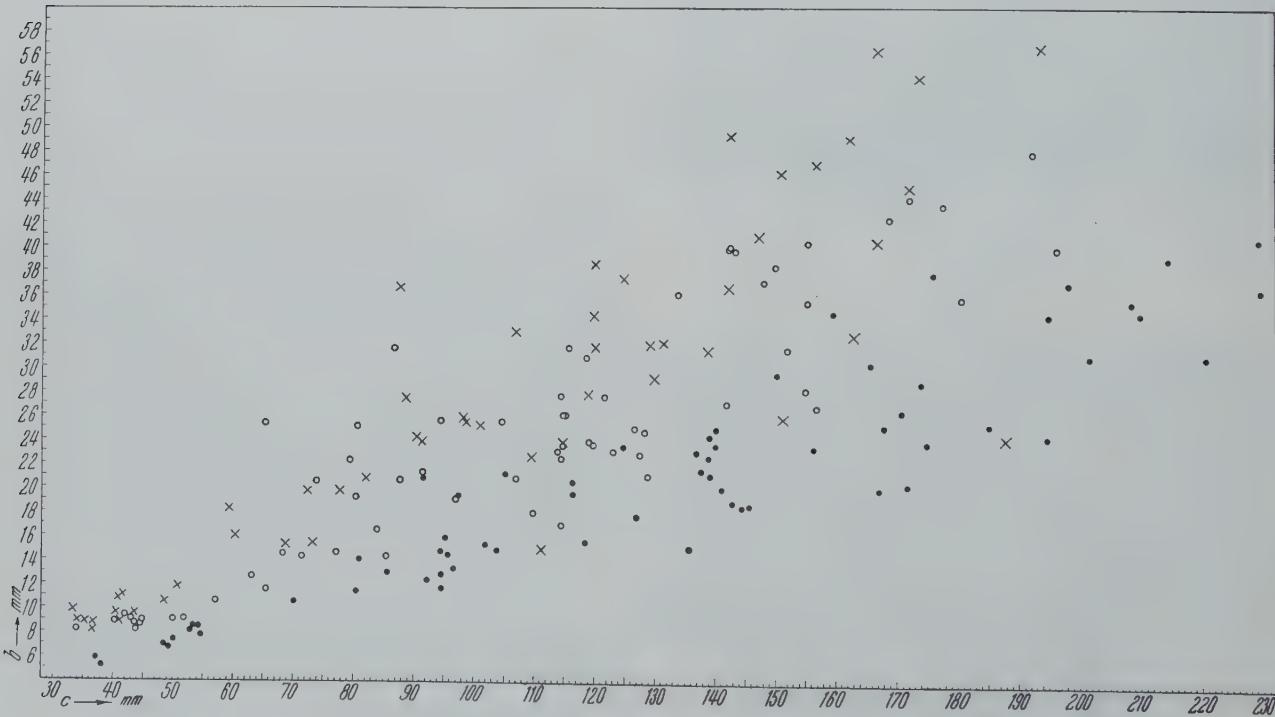


Abb. 4.

spinne abweichende, aber doch auch sehr einfache Zahlenbeziehung vor.

Diese Beziehungen rücken dem Verständnis näher, wenn man das Verhalten der Spinne beim Anordnen der Radialfäden in Betracht zieht. Sie läuft nämlich, nachdem sie den Anfang eines neu zu ziehenden Radius im Netzzentrum fixiert hat, mit diesem neuen Faden (der sich dabei immer mehr verlängert) an einer schon vorhandenen Speiche (Pfeil in Abb. 1) zum Rahmen über P_1 nach P_2 , wo sie ihn befestigt. Die Winkelgrösse ist dem Tier also vermutlich bis zu einem gewissen Grade als das Verhältnis der beiden durchlaufenen Strecken gegeben. Eine Komplikierung liegt allerdings darin, dass das durchlaufene Fadenstück am Rahmen (P_1-P_2) selten – wie in der Abbildung – die Basis eines *gleichschenkeligen* Dreiecks darstellt, ein mehr oder weniger *schiefer* Verlauf des Rahmenfadens aber auf die Winkelgrösse anscheinend keinen wesentlichen Einfluss nimmt¹.

Die Feststellungen über die Winkelgrössen stützen zusammen mit den Messungen über die Klebfadenabstände die *Arbeitshypothese*, dass der Aufbau des Netzes von zentral bevorzugten Proportionen beherrscht wird, die für verschiedene Teilabläufe (Herstellung der Radien, Ziehen der Klebfäden²) entweder die gleichen sind (*Aranea diadema*) oder untereinander in einfachen Beziehungen stehen (*Zilla x-notata*).

H. M. PETERS

Zoologisches Institut der Universität Tübingen, den 15. Dezember 1952.

Summary

There is a linear correlation between the distance a (Fig. 1) of the two marginal glue-threads of a sector and the length b of the outermost one in the orbweb of the spider *Aranea diadema*. Figure 2 shows the spread for a group of 1283 sectors of 66 nets of young and old spiders. The 183 points of the graph are mean readings for the same number of groups of neighbouring sectors which were measured in the different webs. In Figure 3 (fine dotted line) this material is combined in classes, and the mean value of a is given for each class. This curve coincides closely with the smooth fine one which is obtained by expressing the magnitude of the sectorial angles by the relation $b:c$ (see Fig. 1). The material of the graph Figure 4 is condensed in the $b:c$ -curve of Figure 3, the two almost straight lines (thick striped line for a/b , smooth line for b/c) were constructed from the averages (see footnote 3, p. 183). They run almost parallel (compare labels for measuring units on abscissae and ordinates!). Together with others, these observations support the hypothesis that the movements of the spider are controlled by proportions which are preferred by the central nervous system.

¹ H. M. PETERS, Z. Morphol. Ökol. Tiere 33, 138 (1937). – Die dort versuchte Erklärung ist allerdings inzwischen zweifelhaft geworden.

² Über die Bewegungsweisen der Spinne bei der Herstellung der Klebfäden vgl. die Filmanalysen von MARGRIT JACOBI-KLEEMANN, Z. vgl. Physiol. 34, 606 (1953). Frau Dr. JACOBI-KLEEMANN und Frl. DR. MAYER danken ich für die freundliche Überlassung von Photoaufnahmen für die hier vorgelegte Auswertung. Frl. GERTRAUD HERR leistete mir als wissensch.-techn. Assistentin wertvollste Hilfe.

brés¹ nous avons pu mettre en évidence une régularité dans l'accroissement des constituants de cet organe. Cette régularité s'avère surtout nette quand on rapporte les résultats à l'acide désoxyribonucléique (A.D.N.), notation qui reflète les variations à l'échelle cellulaire, pour les organes constitués essentiellement de noyaux diploïdes comme cela semble être le cas du cerveau.

Nous avons, d'autre part, relevé des rythmes de croissance biochimiques différents au cours du développement du cerveau chez quelques espèces de mammifères², différences qui paraissent répondre à certains aspects de leur comportement. Il nous a paru alors intéressant de comparer la constitution biochimique de cerveaux adultes dans diverses classes de vertébrés rangés selon l'ordre de leur apparition paléontologique afin de rechercher si l'on trouve une analogie entre la constitution de ces organes et le développement individuel. Dans la classe des mammifères nous avons rangés les espèces arbitrairement selon la taille.

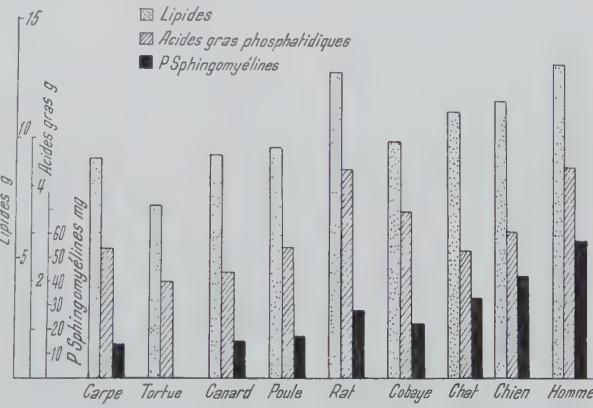


Fig.1. Les composés lipidiques des cerveaux adultes dans quelques classes de vertébrés; valeurs rapportées à 100 g de poids frais.

Quand en biochimie comparée on désire confronter la constitution d'un même organe interspécifiquement, il faut tout d'abord choisir une unité de référence judicieuse. Plus encore que dans le cas d'individus d'une même espèce la formule rapportant les valeurs au poids frais ou sec, formule dans laquelle chaque constituant intervient à la fois au numérateur et au dénominateur, paraît devoir être écartée. D'autre part, si l'on rapporte les résultats simplement à l'A.D.N. on peut soulever l'objection que pour une même quantité de cet acide nucléique le nombre de noyaux est fort différent quand on passe du poisson aux mammifères. C'est la raison pour laquelle nous pensons qu'en biochimie comparée l'unité de référence la plus indiquée est la quantité diploïde d'A.D.N. de l'espèce, comme nous l'avons déjà proposé. Celle-ci correspond à la quantité d'A.D.N. des leucocytes selon les constatations que nous avons faites antérieurement³.

Nos essais ont porté sur 5 espèces de mammifères, 2 espèces d'oiseaux, des carpes et des tortues (*Testudo Greca*). Les techniques employées ont été celles de nos

¹ R. BIETH, P. MANDEL et R. STOLL, C. r. Soc. Biol. 142, 1020 (1948). – P. MANDEL, R. BIETH, R. STOLL, C. r. Soc. Biol. 143, 1224 (1949); Bull. Soc. Chim. Biol. 31, 1335 (1949). – R. BIETH et P. MANDEL, Bull. Soc. Chim. Biol. 32, 109 (1950). – P. MANDEL et R. BIETH, Bull. Soc. Chim. Biol. 33, 973 (1950); C. r. Acad. Sci. 235, 485 (1952).

² P. MANDEL et R. BIETH, C. r. Acad. Sci. 235, 485 (1952).

³ P. MANDEL, P. METAS et S. CUNY, C. r. Acad. Sci. 231, 1168 (1950). – P. MANDEL, Exposés Ann. Biochimie méd. 13, 255 (Masson, Paris 1951).

Etude comparée de la constitution du cerveau adulte dans quelques classes de vertébrés

Au cours de nos recherches sur le développement biochimique du cerveau chez quelques espèces de vertébrés

Acide ribonucléique (A.P.N.) et azote protéique des cerveaux adultes dans quelques classes de vertébrés; valeurs rapportées à la quantité diploïde d'acide désoxyribonucléique de l'espèce.

Espèce	Carpe	Tortue	Canard	Poule	Rat	Cobaye	Chat	Chien	Homme
A. D. N. quantité diploïde mg $\cdot 10^{-9}$	3,5	5,0	2,6	2,2	6,1	6,9	6,9	6,7	6,8
A. P. N. mg $\cdot 10^{-9}$	4,5	16,3	4,4	4,5	7,2	16,1	7,9	7,9	26,3
N. protéique mg $\cdot 10^{-9}$	21,9	55,1	41,5	26,4	74,6	87,1	88,4	96	78,5

essais antérieurs. Pour la carpe et la tortue, dont nous n'avons pas déterminé personnellement la quantité d'A.D.N. des noyaux, nous avons appliqué les valeurs de MIRSKY et RIS¹. Les résultats de nos essais sont consignés dans un tableau et les Figures 1 et 2 où nous donnons à titre de comparaison ce que l'on obtient en rapportant les valeurs expérimentales soit au poids frais (figure 1), soit à la quantité diploïde d'A.D.N. (Fig. 1 et Tableau).

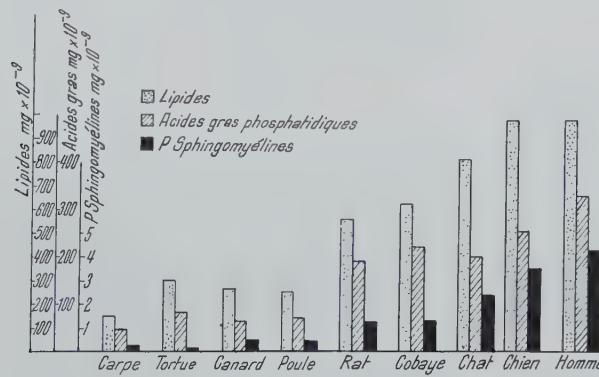


Fig. 2. Les composés lipidiques des cerveaux adultes dans quelques classes de vertébrés; valeurs rapportées à la quantité diploïde d'acide désoxyribonucléique de l'espèce.

Alors que la Figure 1 ne reflète aucune régularité, l'examen de la Figure 2 nous révèle un accroissement progressif des lipides, des acides gras phosphatidiques et surtout un accroissement régulier de la sphingomyéline quand on passe de la carpe aux mammifères et d'un petit mammifère à un grand mammifère. La tortue, par contre, se distingue nettement des autres espèces par le fait que son cerveau ne renferme que des traces indosables de sphingomyéline. Nous pensons que la situation exceptionnelle de ce reptile pourrait s'expliquer par ses caractéristiques phylogénétiques: espèce qui acquiert de bonne heure un type structural fondamental demeuré relativement invariable.

On ne saurait nier l'existence d'un certain parallélisme entre nos schémas rapportés antérieurement, qui traçaient les variations des lipides, des acides gras, des sphingomyélines, de l'azote protéique au cours du développement à l'intérieur de l'espèce (1 à 6) et le Graphique II qui présente les valeurs de ces constituants à l'échelle cellulaire dans les diverses classes. Ajoutons que l'on note également un accroissement de l'A.P.N. quand on compare les valeurs d'un poisson et des oiseaux d'une part et des mammifères d'autre part (Tableau). Là encore la tortue occupe une situation spéciale présentant des valeurs nettement plus élevées que la plupart des vertébrés examinés. C'est là un phénomène qui trouvera peut-être une explication dans un fractionne-

ment des divers types d'A.P.N. et la connaissance de leur signification. L'azote protéique revêt un comportement analogue à celui de l'acide ribonucléique.

R. BIETH et P. MANDEL

*Institut de chimie biologique, Université de Strasbourg,
le 29 janvier 1953.*

Summary

The ratio of lipids, of phosphatidic fatty acids and of sphingo myelin to the species characteristic quantity of D.N.A. of a diploid chromosome group shows a parallelism between the individual biochemical development of brain and its constitution in various classes of vertebrates arranged in order of their palaeontological appearance. The tortoise is characterized by its particular phylogenetic position.

Influence of 5-Hydroxytryptamine (Enteramine) on the Course of the Acute Lethal Sublimate Intoxication in the Rat

Numerous experiments carried out with crude enteramine extracts and with pure enteramine, have demonstrated that this substance exerts in the rat an intense antidiuretic action¹.

The study of the renal excretion of test substances (thiosulphate, creatinine, β -aminohippuric acid) has shown that the reduction in urine flow coincides with a simultaneous, though less intense and prolonged, reduction in glomerular filtration rate and in renal plasma flow. When the interference of a systemic hypotension may be excluded, as it is in our case, the above changes in renal circulation and function must be necessarily accounted for by a constriction of the afferent glomerular bed, with ensuing decrease in intraglomerular hydrostatic pressure and in blood flow through the peritubular capillary network.

Therefore, the action of high doses of enteramine would at the last result in a partial and temporary exclusion of the kidney from the general circulation. As a consequence of this exclusion various phenomena ought to occur:

(a) More complete metabolism, due to the more prolonged stay in the circulation, of substances which, though capable of being metabolized in the organism, are as a rule eliminated for the greater part unchanged thanks to their prompt renal excretion.

We have encountered this phenomenon in the case of thiosulphate. In control rats, 32.5 percent of the subcutaneously injected thiosulphate was found unaltered in the urine; in rats injected with different doses of

¹ E. MIRSKY et H. RIS, J. Gen. Physiol. 34, 451 (1951).

1 V. ERSPAMER and A. OTTOLENGHI, Exper. 8, 31, 152, 232 (1952); Arch. int. Pharmacodyn. 93, 260 (1953).

	Number of rats	Number of deaths after					Number of survivals*
		32	48	60	80	120 h	
Sublimate A	15	0	0	7	15	15	0
Sublimate A + Enteramine	10	0	1	1	2	3	7
Sublimate B	10	1	8	8	9	9	1
Sublimate B + Enteramine	10	0	4	5	7	7	3
Sublimate C	14	7	12	13	14	14	0
Sublimate C + Enteramine	28	0	6	9	21	25	3
Sublimate C + Methoxytrypt.	14	1	4	4	8	14	0

* After 20 days, 10 animals (1 control) were still alive.

Discoglossus skin extracts, only 25.4 percent and respectively 17.2 and 9.3 percent of thiosulphate appeared in the urine.

(b) Greater acute toxicity of certain substances, in the case the organism usually provides to get, totally or in part, free of them through their prompt renal excretion. Extensive researches on this subject have not been carried out as yet, but some preliminary observations seem to indicate a higher toxicity of potassium chloride, ammonium nitrate and prontosil in enteramine-treated animals.

(c) Lower acute toxicity of other agents, when the toxic syndrome provoked by these agents is dominated by the signs of severe damage of the kidney, as excretion organ.

The reduction in blood flow through the kidney caused by enteramine would act, under these circumstances, on the one hand to protect this organ against a massive attack by the poison, diluting somewhat in the time the acute injury, and on the other to allow further detoxication mechanisms and further elimination routes of the offender to become efficient.

Among the best known and practically more important nephrotoxic agents is mercury. It is well known that above all the inorganic soluble salts of this metal may lead, when administered in lethal or sublethal doses, to severe degenerative changes in the proximal tubule epithelium.

The purpose of this investigation was to establish the course of the acute lethal sublimate poisoning comparatively in control rats and in rats repeatedly given enteramine s.c., in doses sufficient to reduce, for a period of 12–15 h, the blood flow through the kidney and, therefore, the exposure of the organ to the toxic injury.

We used in our experiments 101 young rats of both sexes, weighing from 80 to 130 g, kept on a normal diet. In the morning a subcutaneous injection of 0.5 ml of a 0.2 percent solution of mercuric chloride per 100 g of body weight (10 mg/kg) was administered to the animals and, immediately after, always subcutaneously but in a different site, 0.5 ml of a 2/10,000 enteramine picrate solution (1 mg/kg) or of distilled water (controls). This first enteramine injection was followed by 6–7 other ones, at 2-hour intervals. The course of the intoxication was then closely observed. In case of death, a *post mortem* examination of the viscera was carried out and the kidneys were fixed in formol-saline.

A group of animals was injected with 5-methoxytryptamine HCl (3 mg/kg) instead of enteramine picrate.

The results are illustrated in the accompanying Table.

The data contained in the Table clearly demonstrate that the administration of enteramine significantly delays death in sublimate intoxication, moreover allowing a certain number of poisoned animals to survive. With 10 mg/kg of sublimate, only 1 out of 39 control rats (2.5 percent) survived for more than 5 days, while out of 62 enteramine-, and 5-methoxytryptamine-treated animals, 13 survived (21 percent). However, also in these animals, dead or killed 10–50 days after poisoning, the macro- and microscopical examination of the kidney always revealed clear signs of the suffered tubular damage and, in two cases, a diffuse ulcerative colitis.

One experiment carried out on a group of 30 older rats (180–300 g) has given inconclusive results, owing to the greater resistance of these animals to the mercury poisoning.

The results reported in this paper once again confirm the vascular point of attack of enteramine in the rat kidney and afford a first example, though of mere doctrinal interest, of a possible incomplete protection of the kidney from the injury of nephrotoxic agents, through a partial and temporary pharmacological exclusion of this organ from the general circulation.

V. ERSPAMER

Pharmacological Institute, University of Bari, Italy,
January 23, 1953.

Zusammenfassung

Der Verlauf der akuten letalen Sublimatevergiftung bei der Ratte kann durch wiederholte subkutane Enteramininjektionen insofern beeinflusst werden, dass der Tod bei der Mehrzahl der Tiere verzögert wird und dass etwa 20% der Tiere die Vergiftung überleben.

Die protektive Wirkung des Enteramins kommt dadurch zustande, dass die Substanz eine partielle pharmakologische Ausschaltung der Niere aus dem allgemeinen Kreislauf verursacht (Drosselung des afferenten Gefässystems des Glomerulus) und damit eine verminderte Zufuhr des nephrotoxischen Stoffes zur Niere.

Soluzioni di RINGER prive di potassio rimuovono la contrattura da ouabaina e restaurano la contrattilità del cuore di rana

Concentrazioni tossiche di glucosidi cardiotonici della digitale, dello strofanto e di altre piante provocano la



Cuore di Rana isolato e perfuso secondo SYMES. Il secondo tracciato rappresenta

contrattura del cuore isolato di pecilotermi e di omeotermi perfusi con soluzioni saline; contemporaneamente si verifica la perdita dell'eccitabilità.

È stato osservato che i glucosidi cardiaci determinano una migrazione del potassio jone intracellulare nel muscolo scheletrico di *Rana*¹ e nel miocardio di Mammifero²; l'esodo di potassio, nel cuore di Coniglio, aumenta con l'aumentare dell'azione tossica dei glucosidi digitalici³.

GUTTMAN e CATTÉL⁴ hanno studiato il comportamento dell'eccitabilità del muscolo scheletrico di *Rana* aggiungendo al liquido del bagno dove il preparato era immerso, dosi diverse di potassio e di ouabaina. Secondo l'opinione di questi autori, la perdita d'eccitabilità che s'osserva, sia con aggiunta di potassio, sia con aggiunta di ouabaina, sarebbe dovuta all'aumento del potassio extracellulare.

HARDT e FLECKENSTEIN⁵ hanno visto che le contratture evocate da varie sostanze sul muscolo di *Rana*, sono legate ad un esodo di potassio jone dalle cellule; man mano che procede l'accorciamento delle fibre muscolari, s'osserva anche un aumento di potassio nel liquido extracellulare. D'altra parte, l'aumentata permeabilità ionica alle superfici di membrana conducono, attraverso gli spostamenti di K^+ , ad una riduzione del potenziale di membrana che decorre parallelamente all'accorciamento. V'è ancora da notare che la contrattura provocata dai glucosidi cardiotonici sul cuore di pecilotermi e di omeotermi può considerarsi dovuta ad un'azione depolarizzante esercitantesi sulla membrana della fibra miocardica (GOLDENBERG e ROTHBERGER⁶), per cui si può ammettere che i due fenomeni, contrattura e ineccitabilità, siano ambedue legati ad un'aumentata permeabilità ionica e, in ultima analisi, all'esodo di K^+ che si accumula nel liquido extracellulare.

In ricerche precedenti⁷, fu possibile mettere in evidenza che particolari lisati di muscolo scheletrico hanno la capacità di rimuovere la contrattura provocata da glucosidi cardiaci sul cuore isolato di pecilotermi e di restaurarne la contrattilità; in ulteriori ricerche, ancora

inedite, è stato osservato che quei medesimi lisati hanno la proprietà di rimuovere le azioni tossiche del potassio sul cuore di pecilotermi o di impedirne l'insorgenza. Sembrava logico chiedersi se mai gli effetti del farmaco impiegato, sul cuore intossicato da glucosidi cardiotonici, fossero legati alla sua azione «antipotassica». Queste, in breve, sono le premesse delle presenti ricerche che furono condotte sul cuore isolato di *Rana* (*Rana esculenta*) e su cui brevemente riferirò.

Il cuore veniva perfuso con soluzioni di ouabaina¹ di diverse concentrazioni, fino alla contrattura, indi il liquido di perfusione veniva sostituito con una soluzione di RINGER priva di potassio.

Sono stati osservati i seguenti fatti.

a) Non appena s'inizia il lavaggio con la soluzione priva di potassio, s'osserva, immediatamente, il rilasciamento dell'organo.

b) Il ripristino dell'attività contrattile s'ottiene, quasi sempre, contemporaneamente alla caduta del tono; in alcuni casi occorre un tempo maggiore. In tali evenienze, però, basta un unico stimolo meccanico portato sul ventricolo perchè la contrattilità venga riavviata immediatamente.

c) Se dopo il lavaggio con RINGER privo di potassio, si perfonde il cuore con un RINGER normale, l'organo entra nuovamente in contrattura.

La figura illustra chiaramente i fatti descritti; come si può osservare, è possibile ottenere il fenomeno parecchie volte sullo stesso preparato.

I risultati delle presenti ricerche assumono particolare rilievo e possono trovare agevole interpretazione se si considera la concezione di FLECKENSTEIN sulla contrazione muscolare⁸. Secondo questa teoria, lo stato di distensione della fibra muscolare sarebbe legato al gradiente delle concentrazioni di K^+ e Na^+ intra-extracellulari (gradienti cationici); la capacità contrattile di un muscolo va perduta con il progressivo livellamento delle concentrazioni ioniche intra-extracellulari. I gradienti cationici esprimerebbero anche l'altezza dei potenziali di membrana. Abbiamo già visto, d'altra parte, che le contratture portano ad una caduta del potenziale di membrana e a spostamenti di masse di K^+ che si accumula nel liquido extracellulare⁸. Tutto questo sembra

¹ Il farmaco mi è stato gentilmente fornito dalla Ditta Simes che civamente ringrazio.

² A. FLECKENSTEIN, Pflügers Arch. 246, 411 (1942). – A. FLECKENSTEIN e A. HERTEL, Pflügers Arch. 250, 577 (1948).

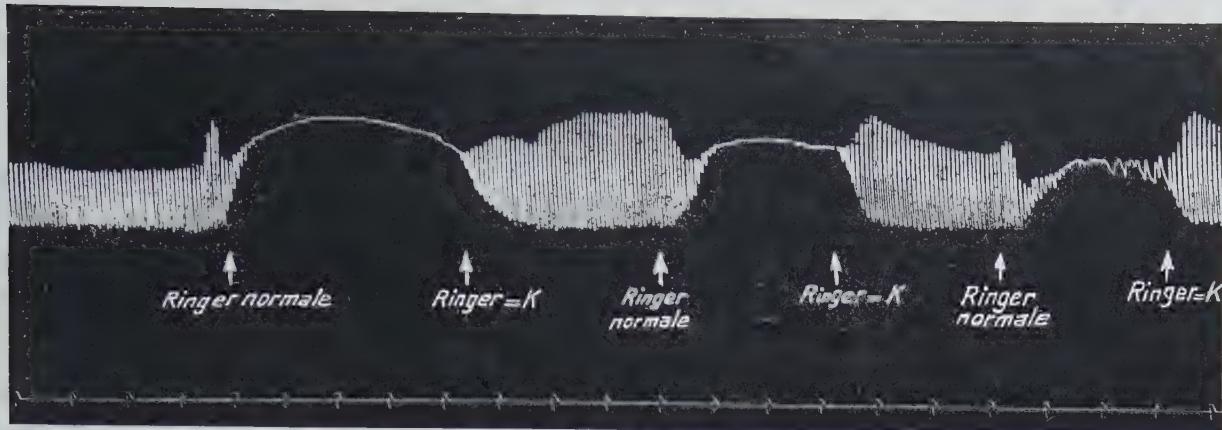
³ A. HARDT e A. FLECKENSTEIN, Arch. exp. Path. Pharmakol. 207, 39 (1949).

⁴ M. CATTÉL e H. GOODELL, Science 86, 106 (1937).
⁵ E. H. WOOD e G. K. MOE, Amer. J. Physiol. 123, 219 (1938).
⁶ P. S. HAGEN, J. Pharmacol. exp. Ther. 67, 50 (1939).
⁷ S. A. GUTTMAN e M. CATTÉL, J. Pharmacol. exp. Ther. 68, 267 (1940).

⁸ A. HARDT e A. FLECKENSTEIN, Arch. exp. Path. Pharmakol. 207, 39 (1949).

⁹ M. GOLDENBERG e C. ROTHBERGER, Pflügers Arch. 236, 277 (1935).

¹⁰ V. SCARINCI e E. ZARA, Boll. Soc. it. Biol. sper. 28, 884 (1952).



la continuazione del primo. Tempo = 30 s (vedasi la spiegazione nel testo).

sta a dimostrare che lo stato di contrattura sia sostenuto da una rottura dei gradienti cationici, determinata dall'accumulo del K^+ nel liquido extracellulare. Se ciò è vero, l'azione del RINGER privo di potassio sul cuore di Rana intossicato da ouabaina sarebbe determinata dal restauro del gradiente cationico, che metterebbe il tessuto miocardico in condizione di liberare energia in quantità sufficiente a restaurare il potenziale di membrana in modo da consentire il rilasciamento e render quindi possibile una nuova contrazione.

V. SCARINCI

Istituto di Farmacologia e Terapia sperimentale, Università di Bologna, il 10 dicembre 1952.

Summary

It has been observed that RINGER solutions without potassium have the capacity of annulling the contraction induced by ouabain and of restoring the contractility of an isolated frog's heart. If after washing with the RINGER solution without potassium, the heart is perfused with normal RINGER solution, the organ once again passes into contracture.

Taking into consideration FLECKENSTEIN's theory of muscle contraction the phenomenon is interpreted by supposing that RINGER solution deprived of potassium has the capacity of restoring the cationic gradient which has been disturbed by the state of contracture.

Auch bei zahlreichen anderen Tiergattungen sind nach Verfütterung lebertranreicher Diäten verschiedenartige Schädigungen beobachtet worden: unter anderem muskuläre Dystrophie und Wachstumsstörungen bei

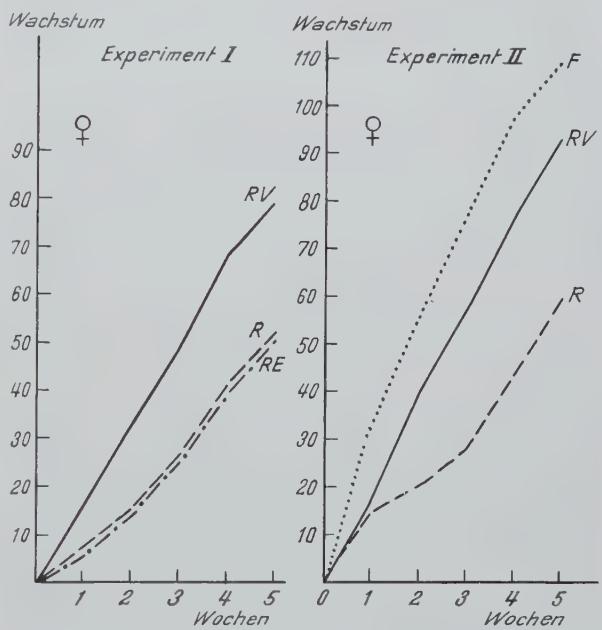


Abb. 1.

Basisdiät: 66% gemahlener Reis,
10% Kasein,
10% Trockenhefe,
4% Salzmischung.
Zugefügt: 10% Fett.

Experiment I

R Stark oxydativ-ranziger Lebertran (Peroxydzahl: 54). Zulagen *per os*: 2,5 mg α -Tocopherolazetat je Woche; Karotin und Vitamin D₂.
RV Derselbe Lebertran, 3 h auf 230° erhitzt (Peroxydzahl: 4). Zulagen wie oben.
RE Lebertran wie bei R. Zulagen: 140 mg α -Tocopherolazetat je Woche; Karotin und Vitamin D₂ wie oben.

Experiment II

F Schwach oxydativ-ranziger Lebertran (Peroxydzahl: 24). Zulagen: 2,5 mg α -Tocopherolazetat je Woche; Karotin und Vitamin D₂.
R Stark oxydativ-ranziger Lebertran (Peroxydzahl: 59). Zulagen wie oben.
RV Lebertran wie bei R, nach 3 h Erhitzung auf 230° (Peroxydzahl: 5). Zulagen wie oben.

Über den Einfluss der Erhitzung von Lebertran verschiedener Peroxydzahlen auf 230 °C auf das Wachstum junger Ratten

Bei Küken mit Nahrungszusatz einer reichlichen Menge (3%) von Lebertran beobachteten HAMMOND¹ und HAMMOND und HARSHAW², dass die bei dieser Diät häufig auftretende Encephalomalazie und das Blasswerden der Haut (Vitamin-E-Defizienzsymptome) unterdrückt werden konnten, wenn der Lebertran vor Verarbeitung 3 h im Vakuum (indifferente Gasatmosphäre) erhitzt wurde.

¹ J. C. HAMMOND, Poultry Sci. 20, 369 (1941).

² J. C. HAMMOND und H. W. HARSHAW, Poultry Sci. 20, 437 (1941).

jungen Tieren¹. Allgemein besteht die Meinung, dass ein Lebertranüberschuss in der Diät Vitamin-E-Defizienz-erscheinungen hervorrufen kann². Die schädlich wirkende Menge ist für die einzelnen Tierarten eine verschie-dene. Unter solchen Bedingungen kann der Bedarf an Vitamin E um ein Vielfaches gesteigert werden³. Wir haben nur bei Ratten Untersuchungen über den Einfluss grosser Lebertrammengen auf deren Wachstum aus-geführt, nachdem der Tran vor Beimischung zum Futter nach der Methode von HAMMOND und HARSHAW⁴ auf 230°C erhitzt worden war.

Kasein (5 oder 10 %), Trockenhefe (5 oder 10 %) und Salzmischung (3–4 %), zu denen 10–15 % Lebertran, bzw. auf 230°C erhitzter Lebertran zugefügt wurde.

In einigen Fällen wurde Arachideöl als Vergleichsfett benutzt. Zur Sicherung der Vitamin-A- und Vitamin-D-Versorgung der Versuchstiere, welche ranzigen oder er-hitzten Lebertran im Futter erhielten, verabreichten wir ihnen in Abständen von zwei Tagen 200 µg Carotin crystallisatum (Hoffmann-La Roche) und 0,1 µg Vita-min-D₂ *per os*. Die Arachideöl-Tiere wurden entspre-chend behandelt.

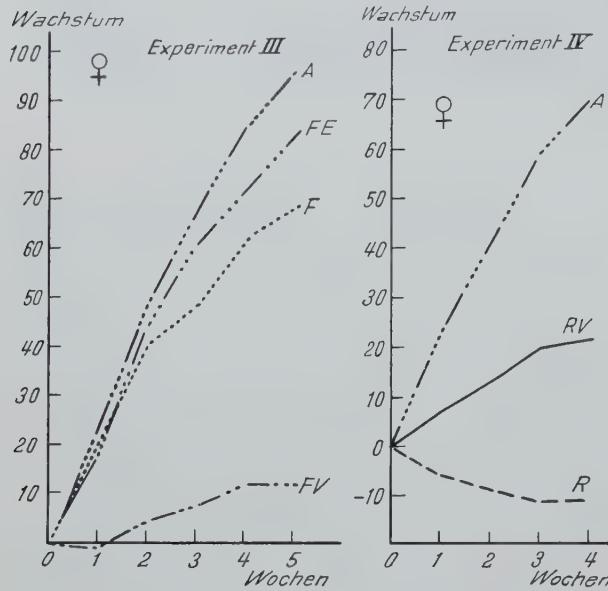


Abb. 2.

Basisdiät: 72% gemahlener Reis,
5% Kasein,
5% Trockenhefe,
3% Salzmischung.

Zugefügt: 15% Fett.

Experiment III

A Arachideöl. Zulagen: Karo-tin und Vitamin D₂.
F Normaler Lebertran (Per-oxydzahl: 10). Keine Zu-lagen.

FV Derselbe Lebertran, 3 h auf 230° erhitzt (Peroxydzahl: 4). Zulagen wie bei A.

FE Lebertran wie bei F. Zu-lage: 140 mg α -Tocopherol-azetat je Woche.

Experiment IV

A Arachideöl. Zulagen: 2,5 mg α -Tocopherolazetat je Woche; Karotin und Vita-min D₂.

R Stark oxydativ-ranziger Lebertran (Peroxydzahl: 114). Zulagen: 2,5 mg α -Toco-pherolazetat je Woche; Ka-rotin und Vitamin D₂.

RV Derselbe Lebertran, 3 h auf 230° erhitzt (Peroxydzahl: 8). Zulagen wie oben.

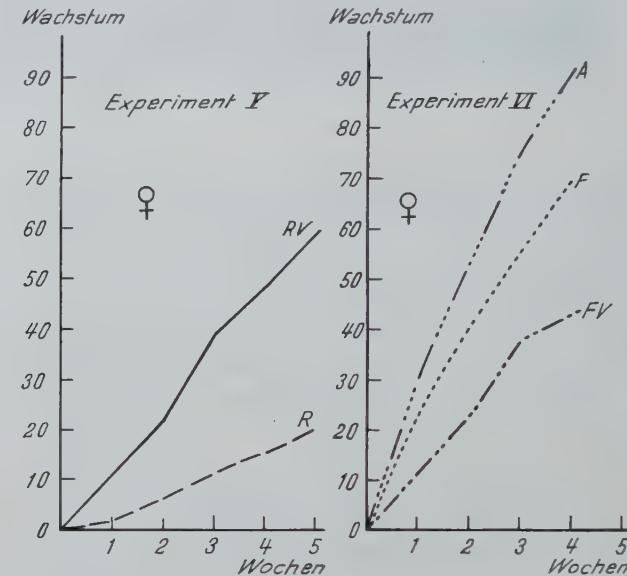


Abb. 3.

Basisdiät: 61% gemahlener Reis,
10% Kasein,
10% Trockenhefe,
4% Salzmischung.

Zugefügt: 15% Fett.

Experiment V

R Stark oxydativ-ranziger Lebertran (Peroxydzahl: 166). Zulagen: 2,5 mg α -Toco-pherolazetat je Woche; Ka-rotin und Vitamin D₂.

RV Derselbe Lebertran, 3 h auf 230° erhitzt (Peroxydzahl: 7). Zulagen wie oben.

Experiment VI

A Arachideöl. Zulagen: 2,5 mg α -Tocopherolazetat je Woche; Karotin und Vita-min D₂.

F Normaler Lebertran (Per-oxydzahl: 6). Zulage: α -Toco-pherolazetat wie oben.

FV Derselbe Lebertran, 3 h auf 230° erhitzt. (Peroxydzahl: 8). Zulagen: α -Tocopherol-azetat wie oben; Karotin und Vitamin D₂.

Die Experimente wurden mit Gruppen von 6 bis 10 jungen weiblichen Ratten unternommen, welche Lebertran verschiedener Peroxydzahlen erhielten (normal, schwach, und stark oxydativ-ranziger Lebertran). Die Diäten bestanden aus gemahlenem Reis (61–72 %),

Wir haben öfters auch kleine *per-os*-Zulagen von α -Tocopherolazetat (2,5 mg je Tier und je Woche) ver-abreicht, ohne – wie wir annehmen – die Resultate be-influsst zu haben. Weiter wurde untersucht, ob Tiere, welche nichterhitzten Lebertran mit der Nahrung auf-genommen haben, auf sehr grosse Dosen (140 mg je Woche) separat *per os* verabfolgtes α -Tocopherolazetat reagierten.

Die Abbildungen zeigen Wachstumskurven einiger unserer Versuche. Die Experimente ergeben:

1. Das Wachstum junger Ratten mit Diätzusatz von 10–15% stark oxydativ-ranzigem Lebertran ist signifikant schlechter als bei Zugabe von normalem oder schwachranzigem Lebertran.

¹ E. AGDUHR, Acta Paed. 5, 319 (1925/26). – H. DAM, J. Nutr. 27, 193 (1944). – M. CORMIER, Bull. Soc. Chim. Biol. 30, 922 (1948). – R. FERRANDO, Oléagineux 6, 283 (1951).

² C. G. MACKENZIE, J. B. MACKENZIE und E. V. McCOLLUM, J. Nutr. 21, 216, 225 (1941). – H. A. MATTILL und C. GOLUMBIC, J. Nutr. 23, 625 (1942).

³ K. SCHWARTZ, Z. Physiol. Chem. 283, 106 (1948).

⁴ J. C. HAMMOND und H. W. HARSHAW, Poultry Sci. 20, 437 (1941).

2. Wird zu verschiedener Grundkost stark oxydativ-ranziger Lebertran in Mengen von 10 bis 15% beigegeben, der vorher 3 h auf 230°C erhitzt worden ist, so ist das Wachstum der Ratten signifikant besser als bei entsprechenden Diäten mit nichtherhitztem (vorher ranzigem) Lebertran.

3. Wenn normaler oder schwach ranziger Lebertran auf 230°C erhitzt worden ist und die Diät 10–15% davon enthielt, kommt es zu einem signifikant schlechteren Wachstum als bei Verabreichung dieser Trane im unerhitzten Zustand.

4. Das Wachstum der Ratten, welche auf bestimmter Diät mit 15% normalem Lebertran nicht optimal wuchsen, kann signifikant verbessert werden, wenn grosse Dosen von α -Tocopherolazetat (140 mg je Tier und Woche) separat *per os* zugeführt wurden. Die gleichen Mengen von α -Tocopherolazetat sind aber wirkungslos, wenn der verabreichte Lebertran bei verschiedenen Grundkosten stark ranzig gewesen ist.

Wir werden an anderer Stelle ausführlicher über diese Untersuchungen berichten.

E. H. GROOT und H. J. KLEIN OBBINK

Institut für Volksnährung und Laboratorium für physiologische Chemie, Universität Amsterdam, den 22. Dezember 1952.

Summary

A brief description is given of growth experiments with rats, the animals receiving 10–15% cod liver oil in their diets. Use was made of normal and rancid oils, either unheated or heated at 230°C in vacuo for 3 h. The effects of large doses of α -tocopherol acetate, given *per os*, were also studied.

DISPUTANDUM

Über das Wesen der optomotorischen Reaktionen¹

Erwiderung auf die Bemerkung von S. DIJKGRAAF²

Der Unterschied, der sich zwischen DIJKGRAAF und uns in der Ausdeutung der optomotorischen Reaktionen ergeben hat, lässt sich in folgende Worte kleiden. Nach DIJKGRAAF dienen die optomotorischen Reaktionen der Kompensation passiver Vertragung schwimmender und fliegender Tiere. Nach unserer Meinung bewirken sie – soweit es sich nicht um reine Laboratoriumseffekte handelt – die Konstanterhaltung des Blickfeldes. Es besteht also, genau genommen, kein Gegensatz. Die Dijkgraafsche Auffassung ist als die engere in der unseren mit enthalten.

1. *Die passive Verfrachtung.* Wir sind der Meinung, dass die passive Verfrachtung ein Schicksal ist, das im normalen Leben nur wenige Tiere erleiden, im wesentlichen nur die Flussfische und die segelnden Vögel, zum Beispiel die Möve. Bei den normalen Bodentieren des Landes und des Wassers dürfte die passive Verfrachtung überhaupt niemals vorkommen. Da anderseits von den Insekten aufwärts bei fast allen Bodentieren opto-

motorische Reaktionen zu finden sind, können sie unmöglich nur als Kompensationen der passiven Verfrachtung gedeutet werden.

2. *Die Unterscheidung von äusseren Reizen und solchen, die durch Eigenbewegung entstehen.* DIJKGRAAF schreibt: «Wüsste ein Tier ganz allgemein nicht haargenau zwischen der Reizung seiner Sinnesorgane infolge passiver und aktiver Bewegung zu unterscheiden, so wäre es nicht nur gegen passive Vertragung mangelhaft geschützt, sondern überhaupt ständig Täuschungen ausgesetzt.» Im Gegensatz hierzu glauben wir nicht, dass diese Unterscheidbarkeit ein für allemal vorhanden ist. Wo sie vorliegt, kann sie darauf beruhen, dass die Reize objektiv verschieden sind. Beim wirklichen Bewegungssehen bewegt sich ein einzelner Gegenstand vor einem ruhenden Hintergrund. Diese Reizsituation ist für die Kröte oder für die Libellenlarve das Signal zum Zuschnappen. Bei der selbsterzeugten retinalen Bildverschiebung bewegen sich dagegen sämtliche Gegenstände im Wahrnehmungsraume eines Auges in derselben Richtung. Die Reizsituation ist also eine vollständig andere, und daher ist es ohne weiteres verständlich, dass auch die Reaktion eine andere ist, nämlich kein Zuschnappen.

Ein zweites Beispiel liefert die Muschel *Pekten*, die zahlreiche, über den ganzen Mantelrand verteilte Augen besitzt. Sie reagiert in der Drehtrommel sehr scharf mit Schalenschluss oder Annäherung, wenn nur ein einziger schwarzer Streifen vor einem weissen Hintergrund bewegt wird. Biologisch ist die Situation die gleiche wie bei der Kröte. Der einzelne sich bewegende Gegenstand bedeutet für das Tier ein sich nährendes lebendes Wesen. Der Unterschied ist nur, dass bei der Muschel keine Fanghandlung erfolgt, sondern eine Schutzhandlung, der Schalenschluss. Bewegen wir dagegen 8 gleichmäßig im Raum verteilte schwarze Streifen um die Muschel herum, so erfolgt gar keine oder höchstens eine ganz schwache Reaktion. Der Experimentator täuscht in diesem Falle der Muschel nicht das gleichzeitige Herannahen von 8 Seesternen vor, sondern wiederholt die Situation, die sich ergibt, wenn die am Byssus festgesponnene Muschel sich spontan um ihre Hochachse dreht. Jetzt drehen sich alle Gegenstände im selben Sinne, und auf diesen Reiz reagiert das Tier nicht. Wir lehnen es selbstverständlich ab, das Ganze tierpsychologisch auszudeuten, etwa in dem Sinne, dass die Muschel beide Reizsituationen verschieden «beurteilt». Es handelt sich, wie nachweisbar ist, um ein ganz einfaches reflexphysiologisches Phänomen.

Wir haben diese Fälle in einiger Ausführlichkeit behandelt, weil sie beweisen, dass es in der Reizphysiologie eine Logik der Dinge gibt. Die Art des Reizes beweist, dass der eine ein äusserer Reiz ist, während der andere durch die Eigenbewegung des Tieres zustande kommt. Angesichts dieser Tatsache scheint es uns überflüssig, in das Gehirn selbst der niederen Tiere Fähigkeiten hineinzulegen, die sich experimentell kaum beweisen lassen. Zu diesen Fällen gehört im übrigen auch das von DIJKGRAAF selbst angeführte Beispiel. Er schreibt von der Elritze: «Jede, auch die geringste von einem Fremdkörper hervorgerufene Wasserbewegung wird wahrgenommen, obwohl die Seitenlinien gleichzeitig von den mannigfaltigsten, durch die Schwimmbewegungen des Fisches erzeugten Wasserbewegungen getroffen werden.» Die Situation ist durchaus die gleiche wie bei den vorher besprochenen Fällen. Wenn das Tier schwimmt, werden sämtliche Endigungen des Seitenliniensystems zugleich erregt, ein Fremdkörper erzeugt dagegen eine lokale Reizung nur weniger Elemente. Dies ist ein Signal dafür, dass es sich um einen äusseren Reiz handelt.

¹ W. v. BUDDENBROCK und INGRID MOLLER-RACKE, Exper. 8, 392 (1952).

² S. DIJKGRAAF, Exper. 9, 112 (1953).

Sicherlich gibt es aber auch viele Fälle, in denen auf eine scheinbare Bewegung, zum Beispiel eine retinale Bildverschiebung, eine Reaktion erfolgen kann, genau so gut wie auf eine wirkliche Bewegung. Dass das laufende Insekt keine Reaktion zeigt, liegt einfach daran, dass die bei der Eigenbewegung entstehenden retinalen Bildverschiebungen sich in ihrer Reizwirkung gegenseitig aufheben. Die Scheinbewegungen, die über das linke Auge wegläufen, suchen das Tier linksherum zu drehen, diejenigen, die über das rechte Auge laufen, rechtsherum. Beide Reize heben sich in ihrer Wirkung gegenseitig auf, und daher vermag das Tier völlig ungestört geradeaus zu laufen. Dieser Fall scheint uns völlig klarzuliegen.

Eine besonders elegante Lösung hat die Natur bei manchen anderen Insekten gefunden, indem bei ihnen nur solche optomotorische Reize wirksam sind, die von hinten nach vorne über das Auge verlaufen. Hierdurch sind alle Reize, die bei der Eigenbewegung entstehen, von vornherein ausgeschlossen.

Ferner gibt es sicherlich auch Fälle, besonders beim Menschen und den höheren Tieren, wo auf komplizierter, noch nicht analysierbarer Grundlage eine wirkliche Unterscheidung zwischen äusseren Reizen und selbsterzeugten besteht. Das bekannteste Beispiel ist die Tatsache, dass der Mensch sich nicht selbst kitzeln kann. Wir glauben aber nicht, dass es möglich ist, von diesen Fällen einen Rückschluss auf das Verhalten der niederen Tiere zu ziehen.

Im ganzen gibt es also in der Natur sehr viele verschiedene Möglichkeiten, durch welche die Reizwirkung scheinbarer optischer Bewegungen aufgehoben wird.

In unserem Laboratorium sind in den letzten 20 Jahren zur Klärung dieser Verhältnisse bei den Arthropoden 3 Experimentalarbeiten entstanden, die sämtliche zu dem Resultat kommen, dass die betreffenden Versuchstiere auf die bei ihrer Eigenbewegung entstehenden retinalen Bildverschiebungen reagieren. Da DIJKGRAAF schreibt: «Nach unserer obenerwähnten Auffassung liegt die biologische Bedeutung der optomotorischen Reaktionen im wesentlichen in der Kompen-sation passiver Vertragung. Damit wäre aber ihr Auftreten infolge aktiver Eigenbewegung des Tieres unverständlich», muss er sich mit unseren Arbeiten kritisch auseinandersetzen, und wir müssen näher betrachten, wie dies geschieht.

1. *Carcinus maenas*. BUDDENBROCKS Schüler WOLTER (1935) zeigte, dass ein *Carcinus*, der auf der Innenseite einer grossen, runden Glasschale entlangläuft und sich gegenüber einer gestreiften Wand sieht, kompensatorische Augenbewegungen und Nystagmus zeigt. Hiergegen wird eingewendet: «Das Tier läuft aktiv etwa geradeaus, wird aber durch die Biegung der Schalenwand passiv in eine krumme Bahn gezwängt, das heißt ein wenig um seine vertikale Achse gedreht. Diese passive Drehung – und nicht die eigene Bewegung – verursacht die optomotorisch wirksame retinale Bildverschiebung.»

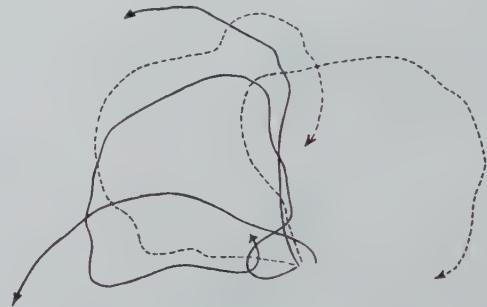
Wir haben versucht, diese Einwände durch neue Beobachtungen zu entkräften, bei denen das sich völlig selbst überlassene Tier kompensatorische Augenstielbewegungen zeigt. Die Tiere wurden in einem Aquarium beobachtet, das 1 m² Bodenfläche und 25 cm hohe Wände hatte. Die Wände waren schwarz-weiss gestreift.

Um das Weitere zu verstehen, ist es indessen notwendig, auf eine ältere Arbeit zurückzugreifen, die BUDDENBROCK und FRIEDRICH (1932) gemacht haben und in welcher zum ersten Male die Drehbewegungen der Augenstile bei Drehung um die vertikale Achse beschrieben wurden. Es ergab sich, dass die Reaktion sehr stark von der Reizstärke abhängt. Die deutlichsten Effekte waren zu sehen, wenn zahlreiche im ganzen

Raume verteilte schwarze Streifen um das Tier herumgedreht wurden. Berücksichtigt man diesen Umstand, so ist auch beim spontan sich bewegenden Tier anzunehmen, dass die deutlichsten kompensatorischen Augenstielbewegungen bei spontaner Drehung um die Hochachse in einer reichgegliederten Umgebung auftreten. Wir haben zahlreiche solche Fälle beobachtet und einwandfrei festgestellt, dass es sich in der Tat so verhält. Dreht sich der Krebs im Sinne des Uhrzeigers, so drehen sich die Augenstile nach links, dreht er sich gegen den Uhrzeiger, so erfolgen die Drehungen nach rechts. Wir beabsichtigen, Filmaufnahmen zu machen und sie an anderer Stelle zu veröffentlichen.

Theoretisch möchten wir gegen die Auffassung DIJKGRAAFS das Folgende bemerken. Er unterscheidet jetzt wohlgerne nicht nur zwischen passiver und aktiver Bewegung, sondern zwei verschiedenen Arten von aktiver: solche, die ungehemmt verlaufen, und andere, bei denen die Bahn durch Umweltfaktoren irgendwie gesteuert wird. Wir bestreiten es, dass eine solche Unterscheidung biologisch haltbar ist. In der freien Natur ist schliesslich jeder Stein, der am Wege liegt, ein derartiger, die Bahn des Tieres beeinflussender Faktor. Welchen biologischen Sinn soll es haben, wenn die Krabbe zwar dann kompensatorische Augenbewegungen zeigt, wenn sie an einem solchen Stein entlangkriecht, aber nicht, wenn sie über den freien Sand läuft?

Eine ähnliche Beweisführung wird auch im zweiten Falle angewandt.



Calandra oryzae, rechts geblendet, Lauf in ruhender Trommel: Trommel weiß; —— Trommel vertikal gestreift (Streifenbreite von 3,5 cm).

2. *Calandra*. Wir haben bei unseren Versuchen mit den Rüsselkäfern *Calandra oryzae* und *C. granaria* mit der Gegenüberstellung zweier Arten gearbeitet, die sich zwar sonst fast völlig gleichen, sich jedoch in einem wichtigen Punkte unterscheiden. Bei *C. granaria* spielen die bei der Eigenbewegung entstehenden retinalen Bildverschiebungen keine Rolle, weil nur solche Bewegungen optomotorisch wirksam sind, die von hinten nach vorn über das Auge wegläufen. Bei *C. oryzae* sind dagegen beide Bewegungen wirksam, und daher könnten hier die retinalen Bildverschiebungen auch einen Effekt haben. Im rechts geblendetem Zustand läuft *C. granaria* sowohl in der einfarbigen als auch in der gestreiften, ruhenden Trommel nach rechts. *C. oryzae* tut das gleiche in der einfarbigen Trommel, in der gestreiften Trommel läuft dieser Käfer dagegen, wenn er rechts geblendet ist, links herum. Hieraus, also aus dem Vergleich der beiden Arten, schliessen wir, dass bei *C. oryzae* die durch die Eigenbewegung entstehenden retinalen Bildverschiebungen es sind, welche die Linksdrehung des Tieres erzwingen. Gegen diese Beweisführung wird das Folgende eingewendet: «Die vom Tiere beabsichtigte Bewegung-

richtung – etwa geradeaus – stimmt nicht mit der tatsächlichen überein. Die Rechtskrümmung seiner Bahn ist eine typische Zwangsbewegung. Sie ist dem Käfer infolge der ihm auferlegten Einäugigkeit offenbar ebenso unbemerkt aufgezwungen wie die Krümmung der Bahn bei *Carcinus* durch die runde Glasschale.» Hierzu ist zu bemerken, dass eine Krümmung der Bahn infolge der Einäugigkeit ja nur in der einfarbigen Trommel zu bemerken ist, aber nicht in der gestreiften. In dieser läuft der Käfer, wie unsere hier nochmals wiedergegebene Abbildung zeigt, zunächst völlig ungestört geradeaus. Erst nach einiger Zeit wird das Tier durch eine unsichtbare Gewalt nach links herumgerissen. Wir hoffen damit, auch für diesen zweiten Fall den Einwand DIJKGRAAFS widerlegen zu haben.

3. Die Libellenlarve. Die Arbeit von TONNER (1937) über die Libellenlarve nimmt unseres Erachtens einen besonders hohen Rang ein, weil hier zum ersten Male experimentell nachgewiesen wurde, dass das sich bewegende Tier auf die durch die Eigenbewegung entstehenden retinalen Bildverschiebungen reagiert. DIJKGRAAF führt auch hier ins Feld, dass das Tier, das sich an einem langen Hebelarm im Kreise bewegt, nicht frei beweglich ist, sondern Zwangsbewegungen macht, die es gewissermassen selbst nicht als aktive Leistung anerkennt. Nachdem wir bei *Carcinus* und bei *Calandra* gezeigt haben, dass das völlig freibewegliche Tier bei Eigenbewegung optomotorische Reaktionen zeigt, halten wir es für überflüssig, nochmals auf dieses Problem einzugehen.

W. V. BUDDENBROCK und
INGRID MOLLER-RACKE

Zoologisches Institut der Universität Mainz, den 5. März
1953.

PRO EXPERIMENTIS

Laboratory Experiments with the Herring, *Clupea harengus*

The capture, transport and keeping of herrings is generally believed to cause great difficulties. Using a special net (Fig. 1) we were able to catch several hundred young herrings (*Clupea harengus*, 2–12 cm long). The corner of the net without holes in the plastic walls is used as gutter, through which the captured herrings are poured out with the remaining water into the wicker-bottles (orifice width 10–12 cm, capacity 60 l) in which they are transported. Under favourable conditions, only an occasional floating scale indicates that injuries to the skin, which are probably the main reason for the usual mortality of herrings in captivity, are being fairly well avoided. The animals were caught in collaboration with the local herring-fishery in the Eastern Scheldt some tens of kilometers from Bergen op Zoom in the South-West of Holland. There, in the shallow coastal waters between the isles of Tholen and Zuid-Beveland (drowned land for centuries), large V-shaped palisades are placed with the open side of the "V" directed towards the ebb-tide current. As the tide falls, the denser and denser crowding at the other end of the "V" finally enables one to capture the animals there.

The smooth inner surface of the ordinary aerated transport bottles is a guard against injuries caused by the heavy jolting during transport by car over 120 km to the laboratory at Utrecht. There the herrings are kept

in normal aquaria containing from $\frac{1}{2}$ to 2 m³ of aerated seawater and fed with beef, *Daphnia*, *Enchytraeus*, *Calliphora* larvae, etc. Quite large pieces of meat (5 × 20 mm) may be taken and swallowed by herrings of 10–12 cm. Under these conditions mortality was negligible during the 5 months of captivity, except for an epidemic disease killing all the inhabitants (some 120) of one basin within 4 days, about 6 weeks after capture.

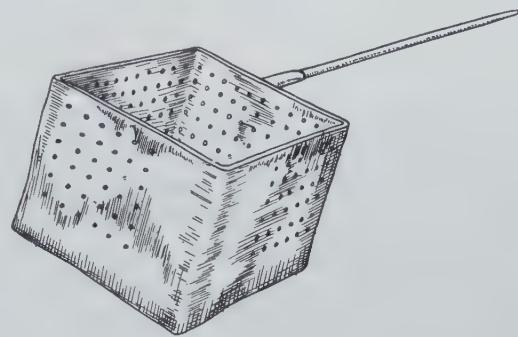


Fig. 1.

The animals were collected mainly for experimental studies concerning labyrinth functions and the sense of hearing. Preliminary results of these studies and some observations regarding feeding, shoaling and related problems will be briefly summarized. A detailed account will be given elsewhere.

As has been shown by von FRISCH, the sense of hearing in certain teleost fishes is localised in the pars inferior of the labyrinth (sacculus and lagena), whereas the utriculus plays no part in this connection¹. Recent, though not quite conclusive investigations have given similar results for sharks². Nevertheless there are some indications for an acoustic function of the utriculus as well³. In the *Clupeidae* certain anatomical data point quite clearly towards this latter fact and, moreover, indicate a marked acoustical sensitivity of the animals⁴.

The sound producing device, used in our training experiments, consisted of a sine-wave generator, an automatically working click-free switch and an under-water speaker. Neither food nor a mechanical shock, however, appeared to elicit clear and unequivocal responses. For the present, the assumption of sound perception up to 400 cycles at medium intensity seems justified. It is the peculiar behaviour of our herrings rather than lack of sensitivity for sound, which underlies these poor results, as may be concluded, for instance, from the absence of almost any trace of tameness after having lived in the aquarium for about 5 months. The performance of all the normal actions accompanying the daily feeding, but leaving out food, only seems to frighten them. Moreover, as other experiments have revealed, the herrings rely mainly upon their eyes, while elimination, otherwise so helpful in sound conditioning, is anything but an easy matter. Consequently, further quantitative as well as qualitative studies will require specially designed techniques.

Our herrings—even larvae of 2–3 cm long—behaved definitely as preying animals. The prey is detected and

¹ K. v. FRISCH, Biol. Rev. 11, 210 (1936).

² T. VILSTRUP, *Structure and Function of the Membranous Sacs of the Labyrinth* (Ejnar Munksgaard, Copenhagen, 1951).

³ S. DIJKGRAAF, Exper. 8, 205 (1952).

⁴ T. A. WOHLFAHRT, Z. Morph. Ökol. 31, 371 (1936).

located mainly (if not exclusively) by eye-sight. Passive and indiscriminate filter-feeding is certainly not the predominant feeding mechanism in the herring, as is occasionally believed. Herrings, normally swimming close together in a shoal (Fig. 2) immediately break ranks and swim criss-cross while being fed and eating. When frightened the ranks are closed again. Similar behaviour has been observed in the natural habitat¹. Another factor influencing the shoaling behaviour is the intensity of light. With gradually decreasing light intensity, first the shoal breaks up while eating still goes on; then eating stops while obstacles are still perceived with the eyes.

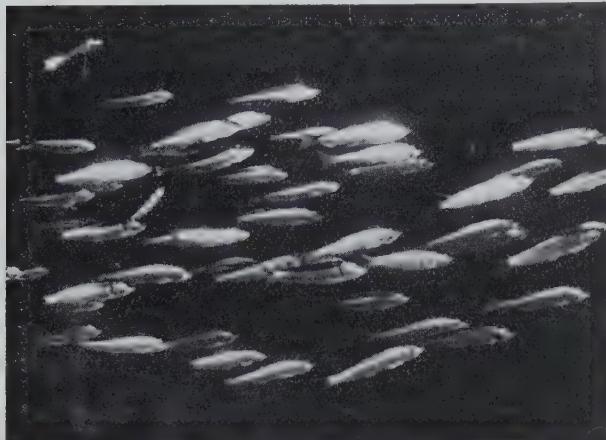


Fig. 2.

This led to a series of experiments on the question of obstacle perception. It turned out that even single swimming herrings dislike to pass through the approximately body-length wide openings of a cross barrier consisting of a palisade of vertical glass rods or cellophane strips. This keeping at a distance from obstacles might be related to the delicacy of the skin. By the use of translucent and black or coloured obstacles, it could be seen that obstacle perception again is mainly optical, even at very low light intensities. This may account for the efficiency of the palisades in the above-mentioned herring-fishery during night time. The function of the lateral line canals with their extreme ramification in the head of the Clupeids² cannot be established from the evidence at hand.

A phenomenon possibly related to feeding, as well as to light intensity, is the well-known diurnal vertical migration of the herring. This migration may be caused partly by active pursuit of prey animals such as *Calanus finmarchicus*, which show such vertical migrations themselves under the influence of changing light intensity. A more direct correlation between the vertical migration of the herring and the light intensity may also exist, as not very young herrings are negatively phototactic. We have seen in our aquaria a transition from positive into negative phototaxis in herrings of about 10 cm long.

The echo sounder has revealed that these vertical migrations—including important pressure changes—can be performed within relative short spaces of time. In this respect the direct communication of the swimbladder with the surrounding water by means of an opening at

the caudal end is of interest. The pneumatic duct as well as the joining part of the stomach show peculiar constructions. Evidently gas-passage is no longer possible. Under artificial pressure reduction at a rate of 40 mm Hg/min a sprat (*Clupea sprattus*) released some gas-bubbles from this caudal opening of the swimbladder after about 70 s. The significance of this substitution of the wellknown gas-spitting reflex of the other Physostomes is not yet clear.

F. J. VERHEIJEN

Laboratory of Comparative Physiology, University of Utrecht, March 9, 1953.

Zusammenfassung

Fang, Transport und Haltung von Heringen werden allgemein als ein recht schwieriges Problem betrachtet, Haltung in Inlandaquarien geradezu als aussichtloses Beginnen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die fatale Verletzung der zarten Haut, erkennbar an den zahlreichen, losgelösten Schuppen, durch Verwendung geeigneter Fang- und Transportgeräte vermieden werden kann. Die gefangenen Jungheringe leben seit über 5 Monaten im Inland in normalen Seewasseraquarien; die Fütterung bietet keinerlei Schwierigkeiten, und die Sterblichkeit ist unbedeutend. Es werden einige vorläufige Ergebnisse von Versuchen über den Gehörsinn, die Futteraufnahme, die Hindernismiedung und die Bedeutung der hinteren Schwimmblasenöffnung der Heringe mitgeteilt.

Mikrochemischer Nachweis von Triterpenoiden mittels der papierelektrophoretischen Methode

Über den mikrochemischen Nachweis von Triterpenoiden haben wir schon früher berichtet¹. Wir möchten hier eine neue Methode zum Nachweis von Triterpenoiden durch Papierelektrophorese vorschlagen.

Nach der von uns mikrochemisch modifizierten Sobelschen Methode², wobei Steroide mit Pyridin-Schwefeltrioxyd behandelt werden, kann man Steroidbisulfate in kurzer Zeit leicht herstellen. Mit dieser Methode lassen sich auch Triterpenoide zu Triterpenylbisulfaten umwandeln, um diese durch die Papierelektrophorese voneinander zu trennen.

Nachdem eine Startlinie in der Mitte des 1 cm breiten, 40 cm langen Filterpapierstreifens (Toyo-Filterpapier Nr. 50) gezogen worden ist und die gesättigte Chloroformlösung von Triterpenylbisulfaten oder Bisulfaten, die man zuvor in oben erwähnter Weise aus den Extraktten der triterpenoidhaltigen Pflanzen herstellte, in geringen Mengen darauf aufgetüpfelt worden ist, verwenden wir die Papierelektrophorese mit konstanter Spannung. Als Elektrolyt benutzen wir zum Beispiel die obere Schicht der durchgeschüttelten Mischung der Volumportionen «Butanol : Wasser : Eisessig = 5:4:1». Es wurde von uns erstmals gefunden, dass der Gebrauch dieser organischen Lösungsmittel sich nicht nur in der Papierchromatographie, sondern auch in der Papierelektrophorese gut bewährt. Nach einigen Stunden trockneten wir die Papierstreifen und behandelten sie nach der Methode, die von WETTSTEIN zum Nachweis der Steroide benutzt worden ist³, nämlich 5 oder 10 min

¹ T. KARIYINE und Y. HASHIMOTO, Exper. 9, 136 (1953).

² J. biol. Chem. 381 (1936).

³ R. NEHER und A. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta 35, 276 (1952).

¹ B. ULRICH, Fischereiwelt 3, 164 (1951).

² T. A. WOHLFAHRT, Z. Morph. Ökol. 33, 381 (1937).

Erhitzen auf 110°C nach Besprühen mit von Antimontrichlorid gesättigter Chloroformlösung. Die Stellen, wo Triterpenylbisulfate vorhanden sind, werden deutlich purpur oder blau gefärbt.

Die nebenstehende Tabelle zeigt ein Beispiel von uns gewöhnener Wanderungswerte bei der Elektrophorese.

Durch diese neue Methode konnten wir die Triterpenoide leicht mikrochemisch voneinander trennen und identifizieren.

YÔHEI HASHIMOTO

Phytochemisches Laboratorium, Pharmazeutische Hochschule, Kobe, Japan, den 15. Januar 1953.

Summary

After converting triterpenoids into their bisulfates, they can readily be identified by means of paper electromigration.

Wanderungswert zur Kathode (mm)

	I*	II**
β-Amyrin	51	26
Betulinsäure	43	11
Betulin	36	20
Hederagenin	29	5
Lupeol	24	17
Morolsäure	38	23
Oleanolsäure	35	12
Ursolsäure	33	26
Cholesterin	45	15

* I. BuOH:H₂O:AcOH = 5:4:1 (obere Schicht), 600 V, 0,03 mA/cm, 5 Stunden.

** II. Phenol:0,5% Boraxlösung = 9:1, 600 V, 0,01 mA/cm, 3 Std.

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

Techniques of Histo- and Cytochemistry

By DAVID GLICK

531 pages with 159 figures
(Interscience Publ. Inc., New York, 1949)

Das vorliegende Laboratoriumsbuch, welches Biochemiker und Biologen lange vermisst haben, gliedert sich in mikroskopische, chemische und mikrobiologische Technik; ein Abschnitt ist der mechanischen Trennung von Zellkomponenten gewidmet. Im Abschnitt «Mikroskopische Technik» werden abgehandelt: Gefriertrocknung, mikroskopischer Nachweis von Bioelementen, histologische Erkennung biologisch wichtiger, anionischer Gruppen und organischer Substanzen. An physikalischen Methoden bespricht der Verfasser Fluoreszenzmikroskopie, histospektroskopische Verfahren mit Strahlenemission und -absorption, Elektronenmikroskopie und Radioautographie. Ein Kapitel handelt von der Mikroveraschung. Der Abschnitt «Chemische Technik» enthält die Beschreibung der allgemeinen histochemischen Arbeitsmethoden, der Kapillarrohr- und Küvettenkolorimetrie, der mikrotitrimetrischen Techniken und die gasometrischen, manometrischen und dilatometrischen Methoden. Im Abschnitt «Mechanische Trennung der Zellkomponenten» findet man: Typen von Schnellzentrifugen; Isolierung von Zellkernen, Mitochondrien, Chloroplasten und submikroskopischen Zellbestandteilen. Es fällt auf, dass die gebräuchlichen Methoden auf den angeführten Gebieten recht unterschiedlich, oft einseitig berücksichtigt werden und die Auswahl der Beispiele vielfach nicht kritisch genug erfolgt. So wird zum Beispiel als einzige mikrobiologische Bestimmungsmethode die des Laktoflavins angeführt. Man findet kein Verfahren zur chemischen Bestimmung von Magnesium oder Kobalt angegeben, nichts über Papierchromatographie, keine Bemerkung über die Verwendung der Tetrazoliumsalze oder die Bedeutung des

Polarisationsmikroskops für die Erforschung der Zellstruktur. Gut gelungen erscheinen die Abschnitte über die von LINDERSTRØM-LANG und seiner Schule ausgearbeiteten Techniken. Die Übersichtlichkeit in der Beschreibung und der Anordnung des Stoffes ist vorbildlich; ebenso der Druck und die Wiedergabe der Abbildungen. Neben einem umfassenden Inhaltsverzeichnis findet man über 600 Literaturzitate bis zum Jahre 1947 einschliesslich.

H. J. BIELIG

Die Reptilien und Amphibien Mitteleuropas

Von R. STERNFELD-STEINER

2. Auflage, 94 Seiten, 22 Textabbildungen und
30 Farbtafeln

(Verlag Quelle & Meyer, Heidelberg 1952)
(DM 8.60)

Das in 2. Auflage erschienene Buch bringt nach einem kurzen einleitenden Abschnitt eine ausführliche und sehr sachgemässen Beschreibung sämtlicher mitteleuropäischer Amphibien und Reptilien. Der grösste Teil des Textes ist der Ökologie und Biologie gewidmet. Auch das Verhalten in der Gefangenschaft wird notiert. Eine besondere Zierde des Buches sind die vorzüglichen Farbtafeln, die dem Leser sämtliche beschriebenen Arten höchst anschaulich vor Augen führen. Bei diesem Reichtum an Tafeln erscheint der Preis des ansprechenden Büchleins äusserst gering.

W. VON BUDDENBROCK

Leptospirosen

Von OTTO GSELL

(Mit Anhang: *Bakteriologisch-serologische Methodik*,
von E. WIESMANN)

(Verlag Hans Huber, Bern 1952)
(Fr. 28.-)

Zu den unlängst erschienenen monographischen Bearbeitungen von VAN THIEL (*The leptospiroses*, 1948) und RIMPAU (*Die Leptospirose*, 1950) gesellt sich dieses Buch von GSELL, der durch seine eigenen gründlichen Untersuchungen über die Leptospirosen in der Schweiz wesentlich auch zur allgemeinen Kenntnis dieser Krankheitsgruppe beigetragen hatte. Nach kurzer Einleitung gibt er in Kapitel 2 eine Übersicht über die einzelnen Leptospirenarten oder -typen nach den neuesten Literaturangaben und auch eigenen Untersuchungen. (In der Tabelle 2 scheint es mir vorteilhafter, die 1. Gruppe als: Meistens ikterische Leptospirosen zu benennen [anstatt: oft ikterische...].) Im Kapitel III wird die Epidemiologie der Leptospirosen besprochen, die als Zoonosen aufgefasst werden. Eingehend werden die tierischen Leptospireträger, die extravitalen Bedingungen für die Leptospireninfektion, die Eintrittspforte und andere epidemiologische Faktoren aufgeführt. Das Kapitel IV ist der Klinik der Leptospirosen im allgemeinen gewidmet. GSELL weisst auf die relativ günstigen therapeutischen Erfolge frühzeitig angewandter hoher Dosen von Aureomycin und Terramycin hin. Im Kapitel V werden die einzelnen Arten der Leptospiren und die durch sie verursachten Erkrankungen ausführlich besprochen, und zwar nicht nur die allgemein verbreiteten und bekannten (WEIL, grippotyphosa, canicola, sejro, bataviae, mitis, pomona), sondern auch die erst unlängst beschriebenen (saxkoebing, bovis, greffen, ballum, poi, die russischen DW-A und DW-B). Auch die aussereuropäischen Leptospirosen werden übersichtlich erwähnt. Kapitel 6 berichtet über die Leptospirosen bei Tieren, insbesondere der Pferde, der Schweine, des Rindes, Hundes und Silberfuchses. Der klinischen Bedeutung der Leptospirenunterscheidung ist das Kapitel 7 gewidmet. In dem von E. WIESMANN geschriebenen Kapitel 8 sind die wichtigsten Untersuchungsmethoden der Leptospirenforschung und Diagnostik besprochen. Sehr wertvoll ist sein Hinweis, dass «der Nachweis des Erregers (das heisst das Herauszüchten der Leptospiren) als solcher grundsätzlich immer wertvoller ist als der Nachweis der von ihnen hinterlassenen Spuren» (das heisst serologische Diagnostik). In den letzten Jahren häufen sich nämlich Arbeiten, die nur auf Grund positiver Leptospirenagglutination die Leptospirenatologie bestimmter Krankheitserscheinungen bei Mensch und Tier annehmen, ohne sich um die gewiss schwierigere Herauszüchtung der Leptospiren zu bemühen. An der Abbildung 41 sollten die entsprechenden Serumverdünnungen angegeben werden. Ein ausführliches Literaturverzeichnis, in dem auch die sowjetische Literatur berücksichtigt ist, beendet das Buch.

Das Buch ist sehr klar geschrieben, bringt ein überreiches Material an Tatsachen und Gedanken, regt zu weiteren Forschungen an und wird allen Leptospirenforschern und Klinikern, die sich mit den Leptospirosen befassen, zur unentbehrlichen Hilfe.

O. JIROVEC

Die hämolytischen Syndrome im Kindesalter

Von CONRAD GASSER

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. GUIDO FANCONI
308 Seiten mit 101 Abbildungen

(Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1951)
(Ganzleinen DM 45.-)

Der Inhalt gliedert sich in zwei Teile: in das hämolytische Syndrom im allgemeinen und in die einzelnen hämolytischen Syndrome. Im ersten Teil werden besprochen Form und Funktion der Erythrozyten, die gesteigerte Hämolyse wegen abnormer Eigenschaften der Erythrozyten und der nicht an sie gebundenen Faktoren, die Physiopathologie des Hämoglobinstoffwechsels, die Symptomatologie, Therapie und Prognose des Syndroms. Im zweiten Teil werden die toxischen und die verschiedenen hämolytischen Anämien übersichtlich eingeteilt und eingehend dargestellt.

Die vorzüglich geschriebene und bebilderte Monographie füllt eine grosse Lücke im hämatologischen Schrifttum aus, spielen doch die hämolytischen Syndrome, besonders in der Pädiatrie, eine früher ungeahnt grosse Rolle. Ihre Kenntnis ist schon deswegen außerordentlich wichtig, weil eine mit der Diagnose einsetzende, die Situation klar erkennende Therapie für die kleinen Patienten oft lebensrettend ist. Der Autor hat schon viel auf dem Gebiete gearbeitet. Ihm ist die Aufdeckung hämolytischer Reaktionen bei Transfusionen mit Universalspenderblut zu verdanken und die Ausdehnung auf alle hämolytischen Zustände der von OWREN erstmalig gemachten Beobachtung der akuten Erythroblastopenie im Knochenmark in der Krise des hämolytischen Ikterus. So war GASSER die geeignete Persönlichkeit, um die vorliegende Monographie zu verfassen.

Die Bedeutung der Monographie geht weit über die Pädiatrie hinaus. Sie sei nicht nur Pädiatern, inneren Medizinern und Chirurgen, sondern darüber hinaus allen modernen, mit der Wissenschaft Schritt haltenden Ärzten und den Studenten der Medizin empfohlen.

E. UNDRITZ

Die Gewebsmastzellen im menschlichen Knochenmark

Von P. BREMY

78 Seiten, 10 Abbildungen
(Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1950)
(kartoniert DM 7.20)

Die vorliegende Abhandlung vermittelt eine wertvolle Übersicht über Histologie, Physiologie und Pathologie der Gewebsmastzellen und über ihre diagnostische Bedeutung. Der Autor stützt sich dabei auf eigene Beobachtungen bei 20 Patienten mit Vermehrung der Gewebsmastzellen im Sternalpunktat. Es handelt sich durchweg um aregeneratorische Anämien, welche neben den Zeichen einer gestörten Blutbildung entzündliche retikuläre Reaktionen des Knochenmarkes aufwiesen. Die Mastzellvermehrung im Rahmen einer reaktiven Retikulose des Knochenmarkes vermittelte wesentliche diagnostische und prognostische Schlussfolgerungen. Das Büchlein bringt ein bisher wenig beachtetes Gebiet der Knochenmarksdiagnostik zur Darstellung und bedeutet damit eine willkommene Bereicherung der hämatologischen Literatur.

H. LÜDIN

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

IN MEMORIAM

Paul Niggli

26. Juni 1888 bis 13. Januar 1953



Niggli

PAUL NIGGLI, seit 1920 Professor für Mineralogie an den Hochschulen Zürichs, schied am 13. Januar dieses Jahres von uns, und wir betrauern heute das plötzliche Ende des arbeitsreichen Lebens eines grossen Menschen und Wissenschaftlers. Jedoch, die ungewöhnliche Stärke seiner Persönlichkeit war von derart entscheidendem Einfluss auf die Entwicklung der Mineralogie und ihrer Beziehungen zu anderen Wissenschaften und zum geistigen Weltbild schlechthin, dass das Lebendige seines Werkes uns auf den noch dunklen Wegen künftigen Suchens hilfreich begleiten wird.

NIGGLIS Werk in der Mineralogie – oder wohl besser *an* der Mineralogie, denn jede Einzelarbeit führte er in Beziehung zu etwas ideal Ganzem durch – lässt im wesentlichen drei Hauptsektoren erkennen: einordnende und Vollständigkeit anstrebbende Verarbeitung der naturgegebenen Phänomene anorganischer Materie; philosophische Begründung solcher Ordnung im Hinblick auf ein höheres Ganzes; Mitteilung der gewonnenen Erkenntnisse mit dem ethischen Ziel, der Menschheit zu helfen, seelische Vollkommenheit anzustreben.

Zeugnisse des ersten Sektors sind die zum klassischen Bestand der mineralogischen, petrographischen und kristallographischen Wissenschaften gehörenden Lehrbücher, Monographien und wissenschaftlichen Schriften¹.

¹ Aus der Fülle der Bücher und Schriften sei folgende kleine Auswahl gegeben. a) Zur Mineralogie: *Lehrbuch der Mineralogie* (Berlin 1920); 2. Auflage in zwei Bänden, unter besonderer Berücksichtigung der Mineral-Morphologie, 1924–1926; *Grundlagen der Stereochemie* (Basel 1945). b) Zur Kristallographie: *Geometrische Kristallographie des Diskontinuums* (Leipzig 1919); *Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe*, Handb. Exp. Physik, Bd. 7 (Leipzig

Es wäre jedoch falsch, anzunehmen, dass diese Bücher um der Gegenstände selbst willen geschrieben seien, so wichtig und wertvoll sie auch für den Mineralogiestudenten und Forscher sind. Für NIGGLI bedeuten sie zusammen mit zahlreichen Artikelserien über speziellere Gebiete, wie zum Beispiel die um 1930 entstandenen Publikationen zur topologischen Strukturanalyse und zur Stereochemie der Kristallverbindungen, vorwiegend die Grundlagen für seine philosophischen Betrachtungen des Wissenschaften und Leben verbindenden Wertes morphologischer Betrachtungsweise und morphologischer Forschung.

Der Morphologie gehört NIGGLIS spezielle Zuneigung. Sie ist das wissenschaftliche Spiegelbild seiner über normales Interesse hinausgehenden Liebe zur darstellenden Kunst. Und so wie der Künstler immer wieder nach neuen Ausdrucksmitteln sucht, so sucht auch er immer wieder nach neuen Formulierungen, die ihm wichtig erscheinenden Erkenntnisse seiner morphologischen Forschungen in Worte zu fassen. Er ist sich der dabei sich einstellenden Schwierigkeiten wohl bewusst. So sagt er zum Beispiel in einem wichtigen, diesen Fragenkomplex beleuchtenden Vortrag² über *Das Experiment in den mineralogischen Wissenschaften* nach einigen Bemerkungen über die wörtliche Bedeutung des Ausdrucks «exakte» Wissenschaft sowie über eine vielleicht glücklichere Unterscheidung zwischen «analytischer» und «synthetischer» Naturforschung:

«Doch wäre das alles nur halbrichtig, da die Sprache ein so unbeholfenes Werkzeug ist, dass sie den Nuancenreichtum der Gedankenarbeit niemals zu fassen vermag.»

Anderseits scheint mir gerade in dem eben zitierten Aufsatz das Ergebnis seiner Bemühungen, Sinn und Wert der mineralogischen Forschung zu erkennen und gegenüber dem Sinn und Wert anderer Wissenschaften abzuklären, besonders deutlich zum Ausdruck zu kommen. Der Physik, «oft als Lehre von den Naturkräften und Vorgängen (oder moderner als Energielehre) bezeichnet», stellt er die Naturgeschichte, «die von der Existenz handelt», gegenüber. Er zitiert Worte AUERBACHS: «Die Physik im eigentlichen Sinne behandelt überhaupt keine Naturerscheinungen, sie beobachtet nicht, sie stellt Versuche an, sie stellt sich die Erscheinungen, die sie studiert, erst selber her» und erkennt «die in neue Gefilde führenden» Experimente als für die sogenannten *exakten Wissenschaften* wichtig und charakteristisch an. Auf der anderen Seite ist für ihn das Wesen der *Naturgeschichte*, zu der auch die Mineralogie gehöre, «die Liebe zum Objekt, die sorgfältige Beobachtung des Naturgegebenen, der Sinn für Gliederung, Systematik und geschichtlichen Werdegang». Somit seien auch die für die Erforschung der Naturgeschichte notwendigen Experimente prinzipiell anderer Art. Während Experimente der *exakten* Naturwissenschaften den «Zufall» auszuschliessen suchen, haben *naturgeschichtliche* Experi-

1928); *Neuformulierung der Kristallographie*, Exper. 2 (1946); *Die vollständige und eindeutige Kennzeichnung der Raumsysteme durch Charaktertafeln*, Acta Crystallograph. 3 (1950). c) Zur Petrographie: *Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma* (Leipzig 1920); *Das Magma und seine Produkte* (Leipzig 1937); *Gesteine und Minerallagerstätten* (Basel 1948 und 1952); *Gesteinschemismus und Magmenlehre*, Geol. Rundsch. 39 (1951).

² Eröffnungsansprache der 126. Jahresversammlung der SNG., Verhandlungen der Schweizer Naturforschenden Gesellschaft, Zürich 1946, 9–25.

mente den Zufall nicht nur als *leider unvermeidlich* anzusehen, sondern ihn geradezu als einen Ausdruck individuellen Schöpfungsaktes mit Ehrfurcht zu berücksichtigen. Für den Naturgeschichtler gibt es keinen Zufall. Einflüsse, die von anderen Zufälle genannt sein mögen, bedeuten für ihn wesentliche Faktoren des Werdens und Seins. In diesem Sinne seien die Experimente des Naturgeschichtlers als «Rekonstruktionsversuche» anzusetzen. Nur in dieser Weise sei es möglich, dem Geist der Schöpfung gerecht zu werden und sich ihm verbunden fühlen zu können.

Diese Gedanken werden u.a. besonders illustriert am Beispiel der Kristallformen. Der exakte Naturwissenschaftler interessiert sich nicht für sie, da sie nicht charakteristisch sind für die Materie, welche sie umgrenzen. Somit bleibt das Charakteristische des einzelnen Kristalles, des *Individuums*, vom exakten Naturwissenschaftler unberücksichtigt: es wird nach Gesetzen gesucht, die alle Individuen der gleichen Art¹ beherrschen. Demgegenüber hat sich der Naturgeschichtler für das Einzelindividuum zu interessieren, für sein «So-und-nicht-anders-Sein». Er hat mit Ehrfurcht die Bedingungen zu studieren, die zu seiner Schöpfung geführt haben:

«Es ist der besondere Reiz der beschreibenden Naturwissenschaft, aus der Spannung des Individuell-Einmaligen und des Allgemein-Typischen fortlaufend neue Erkenntnisse zu gewinnen, als Beobachter zum Urquell der Natur zurückzukehren und sozusagen tagtäglich den Akt zu vollziehen, den die allgemeine Physik nur periodisch ausführt.»

NIGGLI kämpft für die Rechte des Individuums und weist den abstrahierenden, allgemeinen Naturgesetzen eine den Individuen *dienende* Rolle zu. So spiegelt sich in seiner Wissenschaftsphilosophie eine Einstellung wider, nach der er auch sein Leben als Mensch unter Menschen richtete und für welche er auch besonders in politischen Diskussionen stets eintrat. Und es mag nicht ausgeschlossen erscheinen, dass die Beschäftigung mit diesen hier kurz skizzierten Problemen besonders dadurch intensiviert wurde, dass er als freier Schweizer sich besonders dazu berufen fühlte, im Vergleich zu dem den Individualismus unterdrückenden Weltgeschehen um ihn herum auf analoge Gefahren des wissenschaftlichen Denkens hinzuweisen. Im Hintergrund hat dabei auch die Hoffnung gewirkt, dass die Meisterung solcher Gefahren in der wissenschaftlichen Welt dazu beitragen wird, analoge Gefahren in der politischen Welt zu bannen.

Es schien mir wichtig, letzteren Punkt besonders hervorzuheben, weil wir in vergangenen Jahren so oft gerade von solchen Kräften des politischen Lebens, die NIGGLI zu bekämpfen suchte, Worte hören mussten, die dem Unaufmerksamen ähnlich klingen könnten wie manche aus dem Zusammenhang gelöste Sätze Niggli-

¹ Die Frage, was man als *gleich* und was man als *zur gleichen Art* gehörend bezeichnen sollte, hat NIGGLI oft bewegt, und unter anderem in dem Artikel *Der Artbegriff in der Mineralogie* (Annales Géobhard-Séverine, 18/19, französisch; Dialektika, Intern. Z. Philos. Erkenntnis, 1947, deutsch) sowie in dem Buch *Probleme der Naturwissenschaften, erläutert am Begriff der Mineralart* (Verlag Birkhäuser, Basel 1949) von vielen Seiten beleuchtet. Wegen der meiner Meinung nach ausserordentlich wichtigen Konzeption des Begriffes «Kristallart» sei NIGGLIS Definition wörtlich angeführt: «Zur gleichen Kristallart sind diejenigen kristallinen Konfigurationen zu rechnen, die sich innerhalb der Fehlergrenzen experimenteller Untersuchung phänomenologisch kontinuierlich ineinander überführen lassen bzw. miteinander eine zusammenhängende Serie bilden.»

scher Schriften. Auch eine gewisse Propaganda forderte «Rückkehr zum Urquell der Natur». Aber wie verschieden waren die Beweggründe! NIGGLI fordert «Rückkehr zur Natur», um die Eigenartigkeit des Individuums zu betonen und die Eigenexistenz des Individuums zu sichern; die damalige Propaganda hingegen benutzte solche Worte, um die einer Vergewaltigung hindernd im Wege stehende kritische Vernunft des Individuums auszuschalten und durch ein verschwommenes, undefinierteres Natur«gefühl» zu ersetzen, wovon die Schaffung einer formlosen, leicht regierbaren Masse kritik- und wesenloser Einheiten erhofft wurde.

Die weitreichende, dankbare und verehrende Anerkennung der Werke NIGGLIS durch die wissenschaftliche Welt zeigte sich in vielen Ehrungen, die ihm zuteil wurden, von denen u.a. einerseits die Ehrendoktorate der Hochschulen Genf, Budapest, Sofia und Stuttgart genannt seien, andererseits die 1948 erfolgte Verleihung der Roebling-Medaille, der höchsten Auszeichnung, welche die Mineralogical Society of America zu vergeben hat.

Auf die grosse Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen NIGGLIS wurde bereits hingewiesen. Eine bis 1948 vollständige Zusammenstellung findet sich am Schluss der anlässlich seines 60. Geburtstages von seinen Schülern und Fachkollegen der Schweizer Hochschulen dargebrachten Festschrift¹. Originalarbeiten von etwa 50 Autoren sowie eine Liste der Namen und Dissertationsthemen von etwa 40 Schülern geben ein lebendiges Zeugnis von der Intensität und der Weite des Einflusses, der von NIGGLI auf seine Schüler und Freunde ausstrahlte. Die Wärme des Herzens, die mit diesem Einfluss verbunden war, wird allen denen unvergessen bleiben, die das Glück hatten, mit ihm in persönlichen Diskussionen an der Klärung von Fragen zu arbeiten, seien es solche der Wissenschaft, der Kunst oder des Lebens gewesen.

F. LAVES

¹ Schweiz. mineral.-petrograph. Ges. 28, Heft 1 (1948).

IN MEMORIAM

Louis Lapicque

(1. August 1866 bis 6. Dezember 1952)

Mit LOUIS LAPICQUE ist am 6. Dezember 1952 in Paris ein Forscher und Lehrer besonderer Prägung im hohen Alter von 86 Jahren dahingegangen. Die französische Physiologie hat einen ihrer markantesten Vertreter des zwanzigsten Jahrhunderts zu Grabe getragen. Für die Physiologen der ganzen Welt ist damit ein Pionier der exakten biologischen Forschung aus dem Reiche der Lebenden geschieden, dessen Name auf alle Zeiten mit dem Begriff der Erregbarkeit verbunden bleibt.

LOUIS LAPICQUE wurde am 1. August 1866 in Epinal (Vogesen) geboren. Sein Vater war Tierarzt. Er war nicht nur auf die naturwissenschaftliche, sondern ebenso sehr auf eine gründliche klassische Bildung seines Sohnes bedacht. Aber LOUIS LAPICQUE selber erachtete das Studium der Medizin als integrierenden Bestandteil der Ausbildung eines Biologen und verband dieses von Anfang an mit seiner naturwissenschaftlichen Laufbahn. Die Anwendung quantitativer experimenteller Methodik auf bisher nicht angegangene biologische Probleme in-

teressierte den jungen Forscher in ganz besonderer Weise, und eine innere Berufung zu fortschrittlichem Denken und Wirken mag ihn wohl dazu bestimmt haben, sich mit speziellem Interesse der gegen die Jahrhundertwende neu erstehenden biophysikalischen Forschungsrichtung zuzuwenden. Er arbeitete zuerst im Laboratorium der Medizinischen Klinik des Hôtel-Dieu auf rein biochemischem Gebiet, indem er den Eisenstoffwechsel bei den Wirbeltieren untersuchte. Grundlegende Feststellungen über die Rolle der Leber als Reserveorgan zur Zeit der Geburt sowie der Milz als Ablagerungsstätte für das Eisen des Blutabbaus wurden damals von LOUIS LAPICQUE gemacht und sind in seiner Doktorarbeit zusammengefasst. Unterbrochen wurden diese Forschungen durch eine fast einjährige Seereise im Indischen Ozean, an Bord der «Semiramis». An hunderten von Negritos durchgeführte anthropologische Messungen ließen LAPICQUE die Vermutung aussprechen, dass einstmals eine einheitliche Negerrasse von Afrika bis Ozeanien reichte. Weitere Untersuchungen, ebenfalls quantitativer Art, betrafen die Beziehungen zwischen Hirngewicht und Körpergewicht, wo LAPICQUE eine für Säugetiere und Vögel gültige Verallgemeinerung einführen konnte, der zufolge die verschiedensten selbst fossilen Spezies sich entsprechend der vermutlichen Entwicklung ihres Nervensystems in systematischer Weise gruppieren lassen, und wo auch der Mensch seine besondere Stellung einnimmt.

LOUIS LAPICQUES eigentliches Lebenswerk liegt aber auf dem Gebiete der allgemeinen Physiologie des Nervensystems, dort, wo der biophysikalischen Wissenschaft am Anfang dieses Jahrhunderts dringende Aufgaben harrten. Der Beginn dieser Forschungen, die sich über ein halbes Jahrhundert erstrecken sollten und an denen LAPICQUES Gattin, MARCELLE LAPICQUE, ohne Unterbruch und tatkräftig mitarbeitete, fällt in das Jahr 1902. Die wesentlichen Grundzüge der neuen Lehre, die den Begriffen Erregbarkeit und Erregung einen neuartigen quantitativen Aspekt gab, waren innert weniger Jahre klar dargelegt und formuliert. Es galt in erster Linie, auf dem Gebiete der elektrischen Reizung mit der alten, auf DU BOIS-REYMOND zurückgehenden Tradition zu brechen und dem Begriff der Reizzeit die gebührende Stellung als Erregbarkeitsparameter zu sichern. Dies geschah durch Einführung des «temps utile» (nach GILDEMEISTER *Nutzzeit* benannt), das heißt jener minimalen, aber gerade ausreichenden Zeitdauer, während welcher ein gegebener Stromstoss dauern muss, um als Reiz wirksam zu sein. Auf den experimentellen Arbeiten von WEISS und HOORWEG basierend, wurde für plötzlich geschlossene und geöffnete Gleichstromstöße bzw. gewöhnliche Kondensatorenentladungen die Reizschwelle als Funktion der Nutzzeit in der Reizzeit-Spannungs-Kurve dargestellt und als ausgezeichnete Größen aus dieser letzteren die *Rheobase*, entsprechend der alten «galvanischen Reizschwelle», sowie die *Chronaxie* als empirischer Nutzzeitwert für die doppelte Rheobase definiert. Im weiteren hat LAPICQUE die Reizwirkung progressiv ansteigender Ströme untersucht und für das als Einschleichen oder Akkommodation bezeichnete Phänomen die Bezugsgroße der «pente limite» und damit einen weiteren Zeitwert der Erregbarkeit eingeführt. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Reizzeit und Anstiegsverzögerung, das heißt bei Verwendung von verzögert ansteigenden und abfallenden Reizimpulsen, deren Verlauf ungefähr dem eines Nervenaktionsstroms entspricht, ergab sich folgerichtig die Möglichkeit einer in bezug auf die Zeiterregbarkeit selektiven Reizung. Eine auf dem Prinzip der optimalen Reizdauer aufgebaute Theorie der Funktionsweise des



Louis Lapicque

Nervensystems, in welcher auch weitere experimentelle Untersuchungen LAPICQUES über die Reizsummation («addition latente») und die Summation der Erregungen bei der Reizung sogenannter iterativer Nerven verwertet wurden und die dann noch durch die hauptsächlich auf den Arbeiten von Frau LAPICQUE basierende Subordinationstheorie ergänzt wurde, hat wesentlich neue Gesichtspunkte eröffnet und zu erfolgreicher Forschung beigetragen.

Den Physiologen der ganzen Welt am besten bekannt ist LAPICQUES spezielle Chronaxielehre. Sie hat sich zweifellos auf manchem Gebiet der allgemeinen und vergleichenden Physiologie, der experimentellen Pharmakologie und klinischen Elektrodiagnostik als außerordentlich fruchtbar erwiesen und hat manchenorts einer quantitativen Messung zugänglich gemacht, was bisher nur andeutungsweise oder überhaupt nicht erfasst werden konnte. Wenn dabei diese an sich wertvolle neue Methode gelegentlich von unkundiger Hand in kritikloser Weise geübt wurde, so hat dies vielleicht da und dort zu einer vorübergehenden Diskreditierung der Lehre an sich geführt und der anfänglich enthusiastischen Aufnahme der Chronaxie eine ebenso kritiklose Ablehnung folgen lassen. Aber heute können wir rückblickend feststellen, dass LAPICQUES Chronaxielehre in ihrer ursprünglichen klassischen Form nichts an ihrer allgemein-biologischen Bedeutung eingebüßt hat und fester Bestandteil des physiologischen Wissensgebietes geworden ist.

Neben seinem persönlichen Forschungsgebiet hat LOUIS LAPICQUE stets auch allgemein-biologischen und selbst angewandt-physiologischen Fragen seine Aufmerksamkeit geschenkt. So wirkte er während der letzten

zwei Jahre des Ersten Weltkrieges als physiologischer Berater in Ernährungsfragen, wies auf die Notwendigkeit der Reduzierung der Viehbestände als wichtige Massnahme gegen die drohende Hungersnot hin und konnte auf Grund experimenteller Untersuchungen den Vorschlag machen, der Haferknappheit in der Kavallerie durch Verwendung rechtzeitig gewonnener und entsprechend zubereiteter Meeresalgen zu begegnen. Das Studium der Algen führte dann nach dem Krieg zu weiteren Untersuchungen über die osmotischen Austauschvorgänge zwischen Zelle und Umgebung, wo nicht nur LAPICQUES besonderes Interesse an der physikalisch-chemischen Behandlung fundamentaler biologischer Probleme, sondern auch die Vorliebe des erfahrenen Seemanns für alles, was mit dem Meer zusammenhängt, zum Ausdruck kommt.

LOUIS LAPICQUE, der von 1919 bis 1936 den durch CLAUDE BERNARD berühmt gewordenen Lehrstuhl für allgemeine Physiologie an der Sorbonne inne hatte, war ein hervorragender Lehrer. Im Laboratorium war er den zahlreichen Mitarbeitern des In- und Auslandes ebenso sehr erfahrener Meister wie väterlicher Freund; sein Vortrag sowohl als auch die Diskussionen mit seinen Schülern waren beseelt vom lebhaften Interesse des weitblickenden Menschen und Lehrers, vom nie erlahmenden und humorvoll zuweilen das Paradoxe markierenden Scharfblick des Forschers, von einer wohlwollenden Aufgeschlossenheit für alles, was der jungen Generation am Herzen lag.

LOUIS LAPICQUE war und blieb Zeit seines Lebens ein Mann von grossem persönlichem Mut, ein entschlossener Patriot und zudem gemäss seiner internationalen Stellung als Wissenschaftler ein aktiver Befürworter echter internationaler Zusammenarbeit. Um so bitterer musste es daher empfunden werden, dass gerade dieser Mann 1941 während zweier rauhen Wintermonate von der Besetzungsmacht gefangengehalten und an der in der Zelle begonnenen Niederschrift seines allgemein verständlichen Buches «La machine nerveuse» durch Entzug der Schreibmöglichkeiten verhindert wurde. Bitteres Schicksal auch insofern, als der greise Biologe mit 75 Jahren noch diesen Aspekt der «Zelle» erfahren musste.

Was aber LOUIS LAPICQUE der Nachwelt hinterlassen hat, ist nicht nur die in die elementaren Grundlagen der allgemeinen Physiologie übergegangene Lehre von der Zeiterregbarkeit. Der grosse französische Physiologe hat schon zu Beginn seiner Laufbahn auf diesem speziellen Gebiet seine Zeitgenossen neuartig denken gelehrt. Und

wer ihn persönlich gekannt hat, oder wem es gar ver- gönnt war, in LAPICQUES Laboratorium zu arbeiten, wird dem edlen und gütigen Menschen ein ehrendes Andenken bewahren.

O. A. M. Wyss

PRAEMIA

Bourses universitaires du Battelle Memorial Institute pour études avancées et travaux de recherches dans les laboratoires de l'Ecole Polytechnique Fédérale à Zurich

L'institut Gordon Battelle a institué, pour les trois prochaines années, des bourses avec une distribution annuelle de Fr. 50 000.– à 100 000.–

Le Conseil de l'Ecole Polytechnique Fédérale à Zurich et le Battelle Memorial Institute, dont la division internationale a son siège à Genève, ont conclu, il y a quelque temps, un accord établissant des bourses universitaires pour permettre à de jeunes savants européens, ayant acquis leurs titres universitaires, d'entreprendre des travaux de recherches dans les laboratoires de l'Ecole Polytechnique.

Le but de ces bourses est de former des chercheurs de premier plan dont les travaux pourront contribuer directement au développement industriel et agricole. Le domaine d'étude ainsi visé est donc extrêmement vaste, et une très grande latitude est laissée aux candidats pour le choix de leurs sujets de recherches. Ainsi de jeunes chercheurs, désirant s'adonner à des travaux déterminés et possédant les compétences qu'il faut pour mener ces travaux à bien, pourront trouver les moyens qui leur permettront de s'y livrer entièrement. Il est prévu que les bénéficiaires d'une bourse ne peuvent pas être astreints par les institutions participantes à accepter plus tard un engagement, tandis que d'autre part, celles-ci ne sont nullement tenues de procurer ultérieurement un emploi aux boursiers.

Pour tous renseignements s'adresser au Secrétariat du Conseil de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich.

Die Forschungslaboratorien der Sandoz A.G. haben einen entscheidenden Anteil an der Reindarstellung und Konstitutionsaufklärung der herzwirksamen Glykoside und leisteten wesentliche Beiträge zu deren pharmakologischen Erforschung.

Aus diesen grundlegenden Arbeiten resultierten für die Therapie der Herzkrankheiten folgende Spezialpräparate:

Acetyl-Digitoxin-Sandoz

Cedilanid

Digilanid

Scillaren

Strophosid



S A N D O Z A. G.

Monographische Darstellungen können auf Anforderung abgegeben werden.

Calcium-Carbid für Beleuchtungs-, Heiz- und Schweißzwecke

Metallegierungen: Ferrosilicium, Reinsilicium, Silico-Aluminium, Silico-Aluminium-Mangan — Graphit

Künstliche Schleifmittel: Siliciumcarbid, Lonsicar (Siliciumcarbid) für Harlbelon

Stickstoff-Dünger: Kalksalpeter, Ammonsalpeter, Ammonsulfat, Kalkstickstoff

Komplex-Dünger: Nitrophosphat, Nitrophosphatkali, Volldünger, Composto Lonza

Chemische Produkte: Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd, Paraldehyd, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat, Dicyandiamid, Guanidinnitrat, Ammoniak, Salpetersäure, Nitriersäure, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Harnstoff, Ammonnitrat, Nitrobenzol, Anilinöl, Vinylacetat monomer

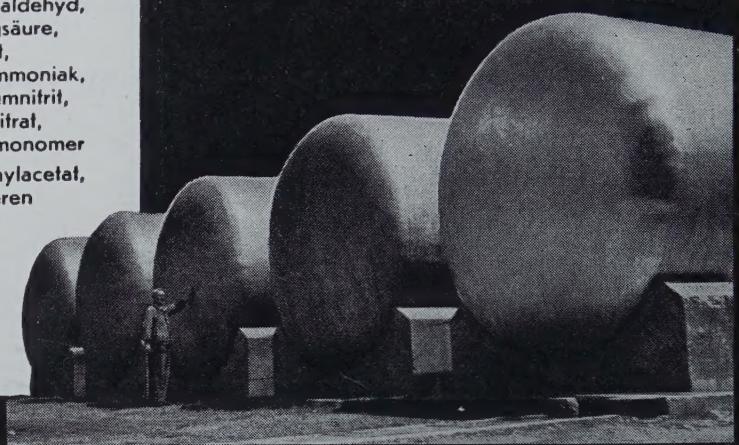
Organische Lösungsmittel: Aceton, Aethylacetat, Methyl- und Butylalkohol und deren Acetate, Speziallösungsmittel

Cellulose-Acetal

Vinylharze: Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Mischpolymerisate

LONZA

ELEKTRIZITÄTSWERKE
UND
CHEMISCHE FABRIKEN
AKTIENGESELLSCHAFT
BASEL



NEUERSCHEINUNG

Symposium über Gegenwartsprobleme der Ernährungsforschung Symposium on Present Problems in Nutrition Research Symposium sur les problèmes actuels de la nutrition

BASEL, 1.-4. X. 1952

Unter dem Patronat der Internationalen Union der Ernährungswissenschaften — Under the auspices of the International Union of Nutrition Sciences — Sous le patronage de l'Union internationale des sciences de la nutrition
Direction: F. Verzár — Organisation: Experientia

Beiträge:

E. ABRAMSON, W. R. AYKROYD, K. BERNHARD, A. B. L. BEZNÁK, E. J. BIGWOOD, H. D. CREMER, D. P. CUTHBERTSON, H. DAM, V. DEMOLE, S. J. FOLLEY, L. J. HARRIS, O. HÖGL, K. LANG, K. THOMAS, J. TRÉMOLIÈRES, A. G. VAN VEEN, A. I. VIRTANEN, H. KRAUT, J. KÜHNAU, S. MARKEES, T. H. MOORE, A. SCHÜRCH, J. C. SOMOGYI, F. TERROINE etc.

Ganzleinenband — Full cloth — Relié en toile — 1953. 304 Seiten. Fr. 32.—

VERLAG BIRKHÄUSER · BASEL